

Diss. chem.

12/32

Diss. chem. 12-32

Diss. Chem. 12/32

ÜBER EINIGE ABKÖMMLINGE
DES
TRIMETHYLALLYLAMMONIUMHYDROXYDS.

INAUGURAL-DISSERTATION
VORGELEGT
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT MARBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
VON
ALFRED PARTHEIL
AUS ZERBST.



M A R B U R G.

1890.

THE FIRST EDITION

1872

THE FIRST EDITION

THE FIRST EDITION

THE FIRST EDITION

1872

THE FIRST EDITION

1872

THE FIRST EDITION

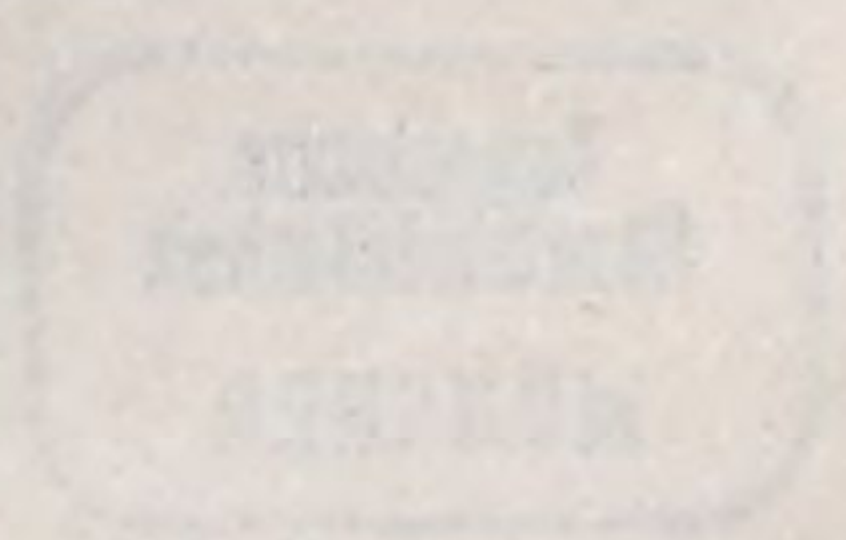
1872

THE FIRST EDITION

1872

THE FIRST EDITION

1872

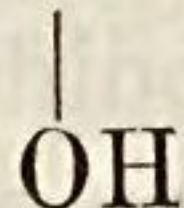
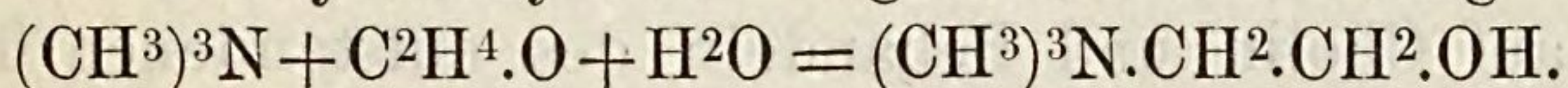


THE FIRST EDITION

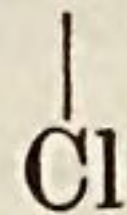
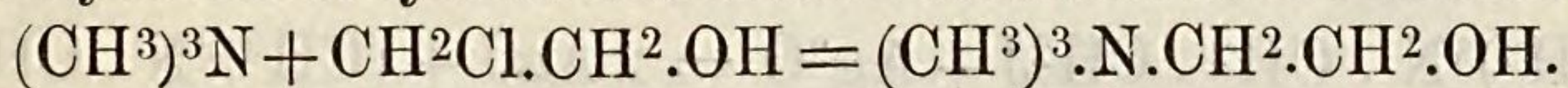
1872

Ueber einige Abkömmlinge des Trimethylallylammoniumhydroxyds.

Das Cholin oder Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd ist sowohl im Thierreich als auch im Pflanzenreich vielfach aufgefunden worden¹⁾. In den meisten dieser Fälle mag es in Form von Lecithinen, esterartigen Verbindungen desselben mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren in der Natur vorhanden sein. Aus den Lecithinen kann es leicht abgespalten werden. Auf synthetischem Wege ist das Cholin zuerst von Wurtz²⁾ dargestellt worden. Dieser Forscher erhielt die freie Base durch Addition von Trimethylamin und Aethylenoxyd bei Gegenwart von wenig Wasser:



Ferner stellte er durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenchlorhydrin das chlorwasserstoffsäure Cholin dar:



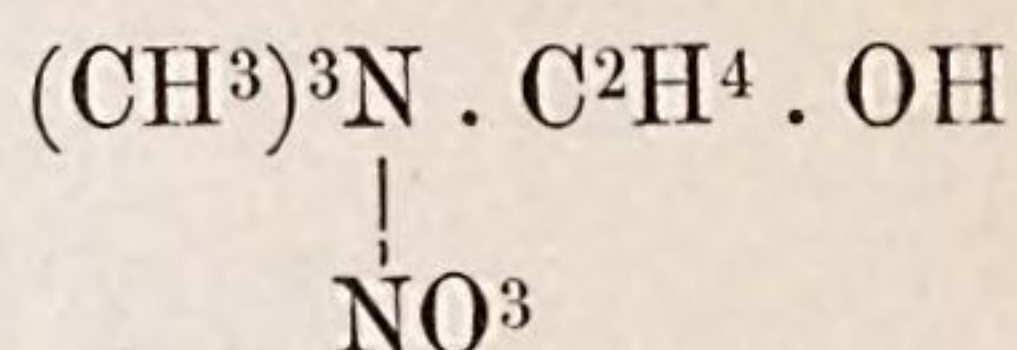
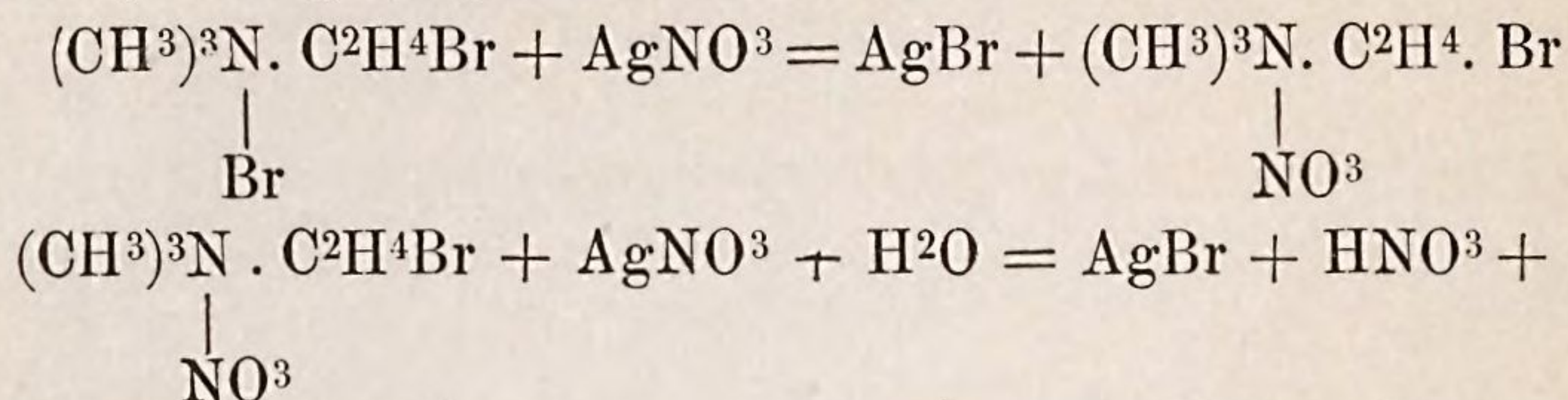
Diesen beiden Synthesen hat kürzlich Bode³⁾ eine dritte hinzugefügt. Er kochte ein Molekül Trimethylamin-aethylenbromid mit zwei Molekülen Silbernitrat mehrere

1) Vergl. Weiss, Zeitschr. für Naturw. IV. 6. p. 221 ff. 1887.

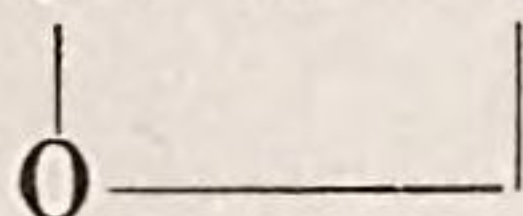
2) A. Wurtz, Annal. Spl. VI. p. 116 u. p. 201.

3) Bode, Zeitschr. für Naturw. Bd. LXII. p. 131.

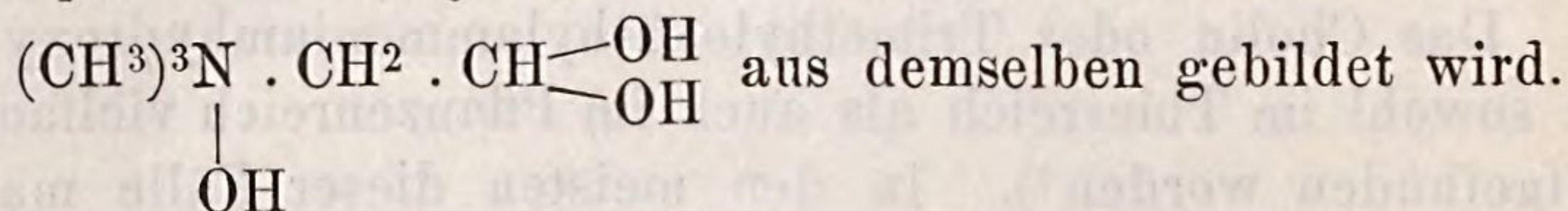
Tage unter häufigem Abfiltriren des ausgeschiedenen Bromsilbers, und gelangte auf diese Weise zum Cholin nitrat:



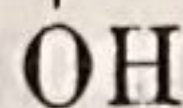
Durch gemässigte Oxydation geht das Cholin in Betain, $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO}$ über, während durch Einwirkung von



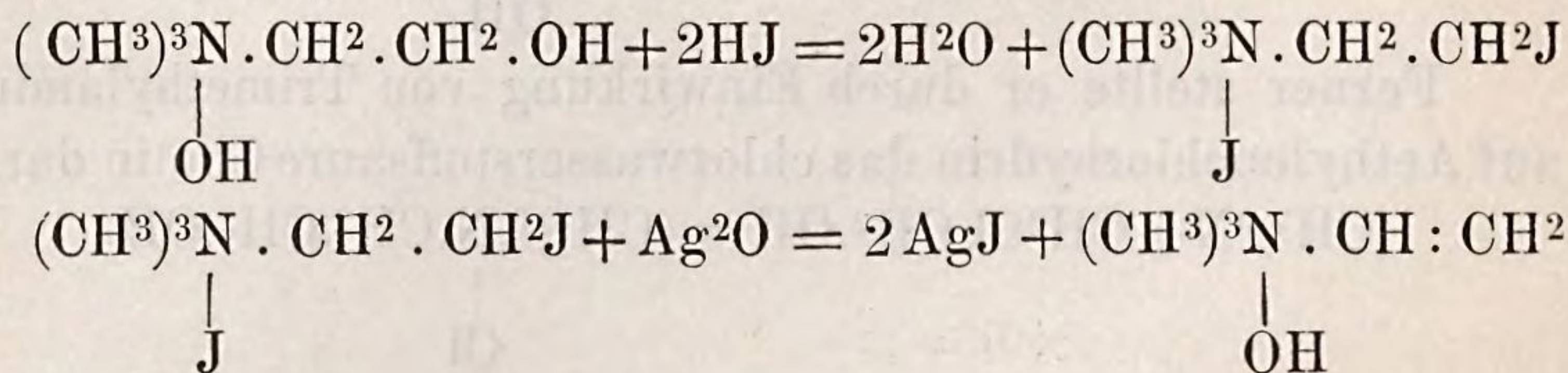
Salpetersäure Oxycholin oder Muscarin:



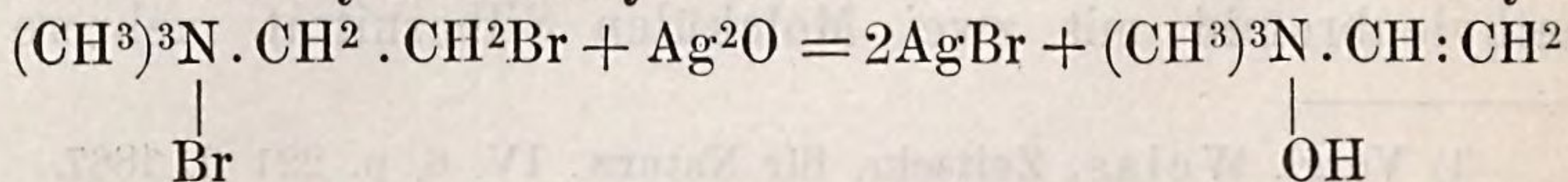
Bei längerer Aufbewahrung in wässriger Lösung oder unter dem Einflusse gewisser Bakterien⁴⁾ geht das Cholin unter Wasserabspaltung in Neurin oder Trimethylvinylammoniumhydroxyd, $(\text{CH}^3)^3 \cdot \text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH}^2$ über. Dieselbe



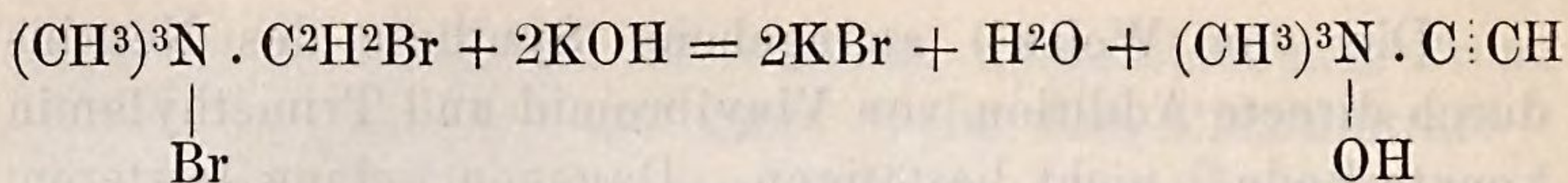
Base erhielt Baeyer durch Einwirken von Jodwasserstoffsäure auf Cholin und Behandeln des entstandenen Trimethylaminaethylenjodids mit feuchtem Silberoxyd:



A. W. Hofmann stellte dieselbe dar durch Behandeln von Trimethylaminaethylenbromid mit feuchtem Silberoxyd:



4) J. Weiss, l. c. p. 244.



Obwohl nun Cholin, Betaïn, Muscarin, Neurin und Trimethylacetenylammoniumhydroxyd in chemischer Beziehung einander so nahe stehen, zeigen dieselben in ihrer physiologischen Wirkung durchaus keine Uebereinstimmung. Bekanntlich sind Cholin und Betaïn physiologisch indifferente Körper, während die drei anderen Basen heftige Gifte sind.

Es lag nahe, die verschiedene Wirkung genannter Basen auf die Verschiedenheit der Constitution derselben zurückzuführen. Das Cholin und das Betaïn enthalten alle Kohlenstoffatome in einfacher Bindung; sie sind nicht giftig. Das Neurin besitzt eine doppelte Bindung in der Seitenkette, das Trimethylacetenylammoniumhydroxyd eine dreifache Bindung. Diese mehrfachen Bindungen bedingen ihre Giftigkeit. Bei dem Muscarin wird die giftige Wirkung durch die beiden an demselben Kohlenstoffatome stehenden Hydroxyle erklärt.

Der Beweis für die Richtigkeit dieses Erklärungsversuchs kann sich aus dem Studium der Isomeren und Homologen der fraglichen Basen ergeben.

Ein Isocholin $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}^3$ ist bis jetzt noch



nicht dargestellt. Das von G. Meyer⁸⁾ angeblich durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine Mischung von Aldehydammoniak und Natriumäthylat dargestellte Isocholinjodid ist durch Bode⁹⁾ als Tetramethylammoniumjodid erkannt worden. Bereits früher hat Man. Saenz Diez vergeblich versucht, durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak mit überschüssigem Jodmethyl zum Isocholin zu gelangen. Ebensowenig gelang es Bode, durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid Isocholin darzustellen. Auch der Versuch, Acetaldehyd mit Dimethylamin zu addiren, um so eine Verbindung $(\text{CH}^3)^2\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}^3$ zu erhalten,

8) Ber. d. Deutsch. ch. Ges. 1883. p. 207.

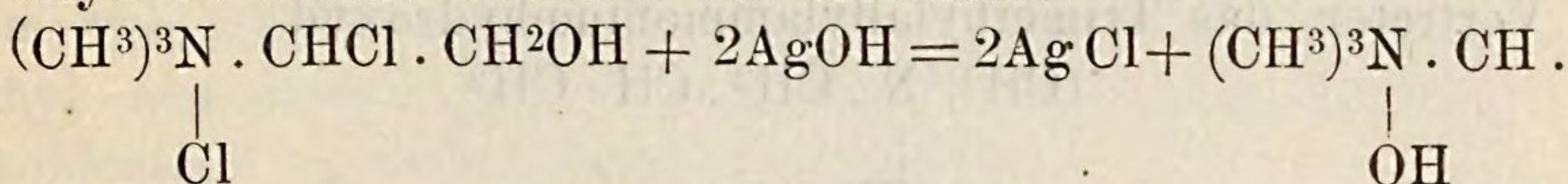
9) Bode, l. c. p. 178.

welche dann durch Behandeln mit Jodmethyl Isocholinjodid $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}^3$ liefern sollte, ergab ein negatives

|
J

Resultat.

Dagegen gelangte Bode durch Behandeln von Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid mit feuchtem Silberoxyd zu einem Isomeren des Muscarins:

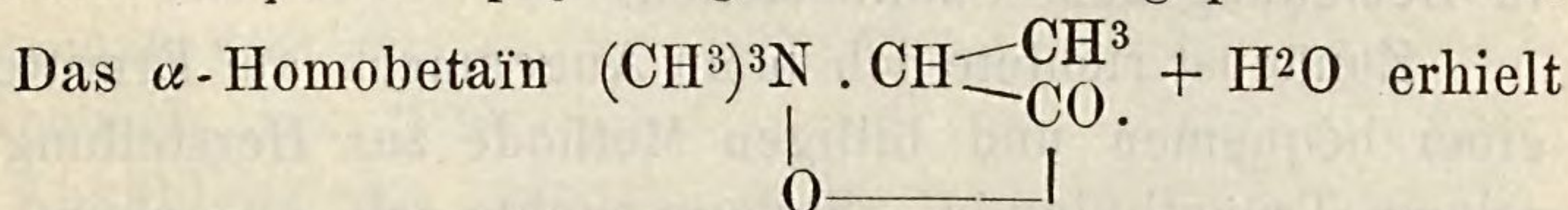


Die physiologische Wirkung dieses Isomuscarins ist noch nicht erforscht.

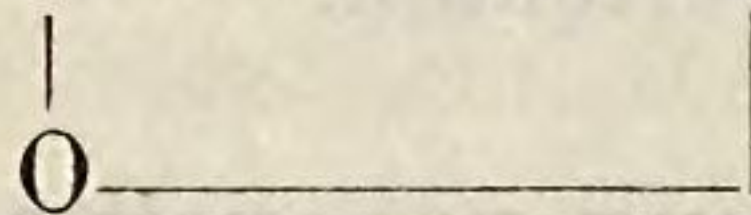
Von den Homologen des Cholins sind zwei beschrieben. Das eine erhielt Morley¹⁰⁾ durch Einwirkung von Propylenchlorhydrin auf Trimethylamin, das zweite stellte Weiss¹¹⁾ dar durch Behandeln von Trimethyl- γ -monobrompropylammoniumchlorid mit feuchtem Silberoxyd. Dem Morley'schen Körper dürfte die Formel $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}^3$

zuzuertheilen sein, während das von Weiss erhaltene Homocholin die Formel $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ besitzt.

Beide Körper sind physiologisch noch nicht geprüft worden.



J. W. Brühl¹²⁾ durch Einwirkung von α -Chlorpropionsäureester auf Trimethylamin. Weiss¹³⁾ stellte denselben Körper dar durch Behandeln einer alkalischen Lösung von α -Amidopropionsäure mit Jodmethyl. Derselbe Forscher gelangte zum β -Homobetaïn $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, indem



10) Ber. 13. p. 1805.

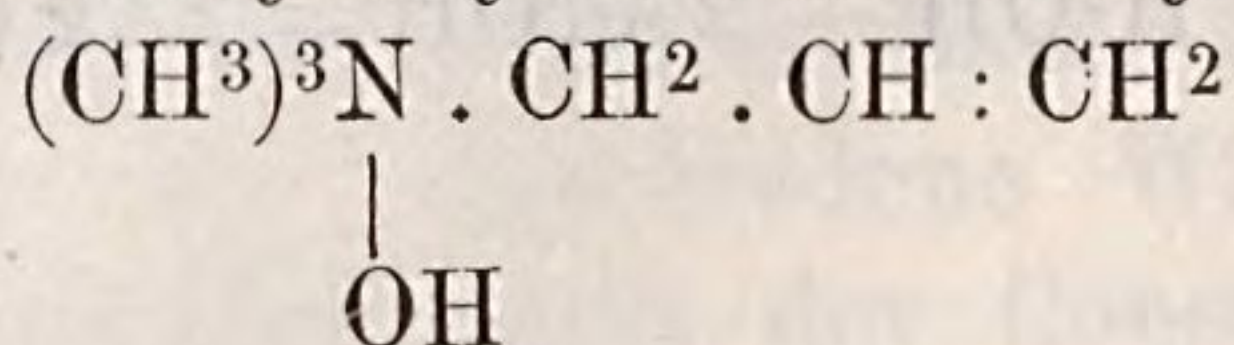
11) J. Weiss, l. c. p. 275.

12) Ber. 1876. I. p. 37.

13) l. c. p. 250.

er β -Jodpropionsäure mit wässriger Trimethylaminlösung sechs Stunden lang auf 100° erhitzte, während die Darstellung derselben Verbindung durch Einwirkung von β -Jodpropionsäureester auf alkoholische Trimethylaminlösung nicht gelang. Die Salze des α -Homobetains und des β -Homobetains sind „relativ ungiftig für Frösche“.

Von den Homologen des Neurins ist bisher nur ein Vertreter, das Trimethylallylammoniumhydroxyd



dargestellt worden. Weiss¹⁴⁾ erhielt das Chlorid bezüglich Jodid dieser Base durch Behandeln von Trimethylamin mit Allylchlorid bezüglich Allyljodid.

Das Allyltrimethylammoniumhydroxyd ist ein mässiges Gift; jedoch wirkt es wesentlich anders, als die homologe Vinylblase. Es regt die Drüsensecretion an, lähmt die quergestreiften Muskeln und bewirkt den Tod durch Lähmung des Zwergfells.

Homologe des Muscarins und des Trimethylacetenylammoniumhydroxyds sind bisher noch nicht beschrieben worden.

Auf Veranlassung und unter Leitung meines verehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. E. Schmidt, unternahm ich die Darstellung einiger weiteren Verbindungen, welche in Beziehung zum Cholin stehen.

Zunächst richtete ich mein Augenmerk auf Ermittlung einer bequemen und billigen Methode zur Herstellung von reinem Trimethylamin. Sodann suchte ich, ausgehend vom Trimethylallylammoniumhydroxyd, zu Homologen des Trimethylacetenylammoniumhydroxyds, des Cholins und des Muscarins zu gelangen. Ferner werde ich über die Einwirkung des Trimethylamins auf Nitromethan und auf Chlorameisensäureäthyläther berichten.

Darstellung von reinem Trimethylamin.

Zur Reindarstellung von Trimethylamin versuchte ich das Verhalten dieser Base gegen Schwefelkohlenstoff zu

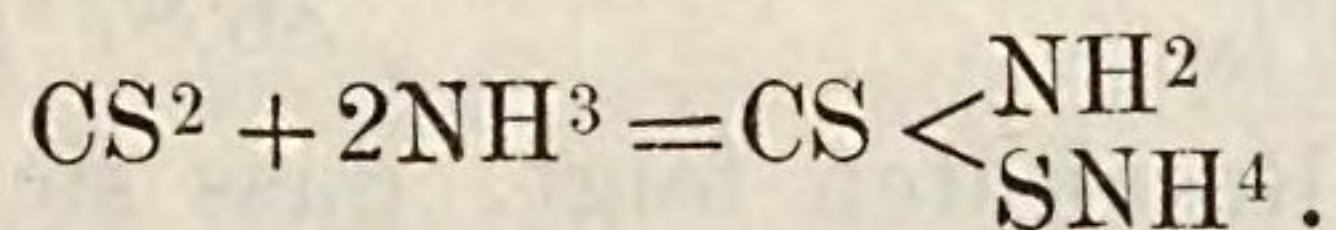
14) l. c. pag. 255 ff.

benutzen. Leitet man Trimethylamin in ein abgekühltes Gemisch gleicher Theile Schwefelkohlenstoff und absoluten Alkohols, so scheidet sich eine Verbindung von Trimethylamin mit Schwefelkohlenstoff aus, welcher, wie Bleunard¹⁵⁾ nachgewiesen hat, die Formel $N(CH^3)_3CS^2$ zukommt.

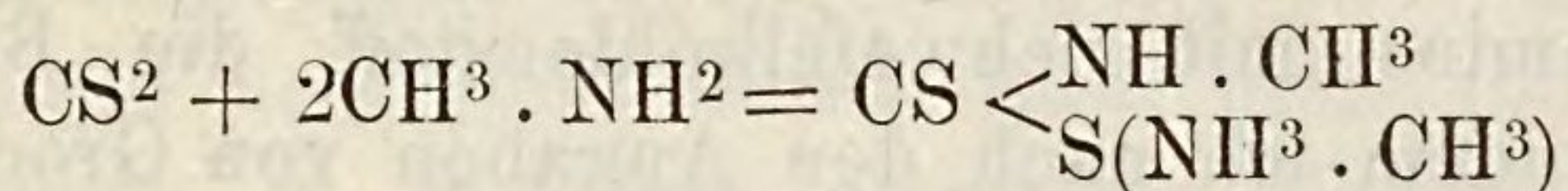
Als Ausgangsmaterial benutzte ich käufliches Trimethylaminchlorhydrat. Dasselbe enthält als Verunreinigungen im wesentlichen Chlorammonium sowie Methyl- und Dimethyl-aminchlorhydrat. Ammoniak bildet mit Schwefelkohlenstoff entweder Rhodanammonium:



oder dithiocarbaminsaures Ammonium:



Durch Vereinigung von Schwefelkohlenstoff mit primären oder sekundären Aminen entstehen Aminsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren:



Da alle diese Verbindungen in Alkohol ziemlich leicht löslich sind, so konnte ich annehmen, dass es gelingen würde, mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff das Trimethylamin des käuflichen chlorwasserstoffsäuren Salzes zu isoliren.

Zu diesem Zwecke trieb ich aus dem rohen Salze die Basen mit überschüssigem Aetzkali aus und leitete dieselben, nachdem ich sie mit Aetzkalk getrocknet hatte, in ein Gemisch aus Schwefelkohlenstoff und Alkohol unter guter Abkühlung ein. Als bald entstand ein dichter, krystallinischer Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt, mit kaltem absolutem Alkohol ausgewaschen und schliesslich aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren stellte das erhaltene Produkt zarte, atlasglänzende, farblose Nadeln dar. Dieselben wurden mit Salzsäure erwärmt. Dadurch wird die Verbindung $(CH^3)_3N \cdot CS^2$ in Schwefelkohlenstoff und salzsaures Trimethylamin gespalten. Den Schwefelkohlenstoff verjagte ich durch Erwärmen und dampfte die filtrirte Lösung zur Trockne ein.

15) Bl. 33. 13.

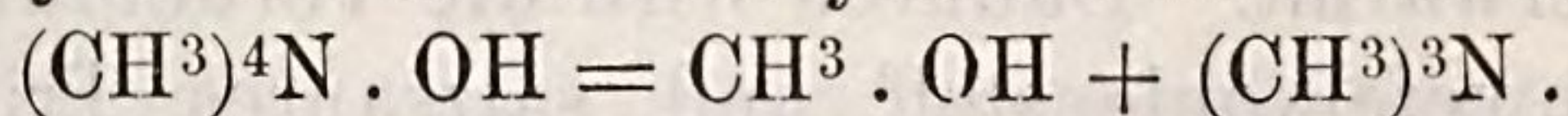
Aus dem so erhaltenen Salze wurde wiederum die Base mit Aetzkali freigemacht und das Trimethylamin in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die salzsaure Lösung wurde mit überschüssigem Platinchlorid zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkoholäther aufgeweicht und mit demselben Lösungsmittel völlig ausgewaschen. Das zurückbleibende Salz musste sich als reines Trimethylaminplatinchlorid erweisen, wenn die Methode brauchbar sein sollte. Indessen lieferten bei der Analyse

0,4685	der bei 100° getrockneten Substanz	0,1770 Pt = 37,78 %
0,3195	" " "	" " " 0,1208 Pt = 37,80 %
Gefunden:		Berechnet für $[(CH^3)^3N \cdot HCl]^2PtCl^4$:
37,78 %; 37,80 %		36,87 % Pt.

Aus diesen Resultaten folgt, dass sich auf dem ange-deuteten Wege eine völlige Reinigung des Trimethylamins nicht erzielen lässt.

Ich versuchte nun, aus dem Additionsprodukt des Trimethylamins mit Schwefelkohlenstoff die Base abzuscheiden, indem ich nach den Angaben von Grodzki¹⁶⁾ die Verbindung $(CH^3)^3N \cdot CS^2$ mit Wasser in einem Kolben erhitze und gleichzeitig einen Luftstrom hindurchleitete. Hierbei sollen die Verunreinigungen in der Lösung verbleiben, während das Trimethylamin abdestillirt. Die Spaltung erfolgt äusserst langsam und das freigewordene Trimethylamin verbindet sich schon im Kühlrohr wieder mit dem gleichzeitig entweichenden Schwefelkohlenstoff zu Trimethylaminschwefelkohlenstoff, dessen Krystalle alsbald den Kühler verstopfen. Mithin hat auch diese Methode für die Praxis des Laboratoriums keine Bedeutung.

Dagegen gelang es leicht, aus käuflichem reinem Tetramethylammoniumchlorid durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd, Eindampfen der Lösung und trockne Destillation des über Schwefelsäure getrockneten Tetramethylammoniumhydroxyds reines Trimethylamin zu erhalten:



Das getrocknete Gas wurde in absolutem Alkohol aufgefangen. Ein Theil dieser Lösung lieferte, mit Salzsäure

16) Ber. 14. p. 2754 u. 15. p. 1290.

übersättigt und mit überschüssigem Platinchlorid eingedampft nach dem Ausziehen mit Alkoholäther aus

0,4065 der bei 100° getrockneten Substanz $0,1500 \text{ Pt} = 36,90\%$

Gefunden:	Berechnet für $[(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{HCl}]^2\text{PtCl}_4$:
36,90%	36,87% Pt.

Ich versuchte nun, aus dem käuflichen rohen Trimethylaminchlorhydrat durch Addition von Methylbromid an die frei gemachten Basen Tetramethylammoniumbromid darzustellen, um dieses Salz sodann in derselben Weise in Trimethylamin überzuführen, wie oben das Tetramethylammoniumchlorid.

Zu diesem Zwecke trieb ich die Basen unter Zuhülfnahme eines Wasserstoffstromes mit Kaliumhydroxyd aus, trocknete dieselben mittels Aetzkalk und leitete sie in gut gekühlten absoluten Alkohol. In diese alkoholische Lösung der Basen leitete ich sodann Methylbromid unter beständiger Abkühlung bis zur Sättigung ein. Das Methylbromid wurde hergestellt durch Eintropfen von Brom in Methylalkohol, in welchem amorpher Phosphor suspendirt war.

Schon nach kurzem Einleiten schied sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, dessen Menge zunahm, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden war. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

0,2266 des bei 100° getrockneten Salzes erforderten 14,5 CC $^{1/10}$ N Silbernitratlösung zur Titration, entsprechend 0,1160 Br = 51,19%. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol gebrauchten 0,2848 des bei 100° getrockneten Salzes 18,4 CC $^{1/10}$ N Silberlösung, gleich 0,1472 Br = 51,68%.

Gefunden:	Berechnet für
Direct gefällt: Umkrystallisirt:	$(\text{CH}^3)^4\text{NBr}$:
51,19% 51,68%	51,94% Br.

Demnach bestand schon das ausgefällte, mit Alkohol ausgewaschene Salz aus fast reinem Tetramethylammoniumbromid.

Es entstand die Frage, ob sich behufs Zerlegung des Tetramethylammoniumbromids das Silberoxyd nicht durch Bleioxyd ersetzen lasse, da doch das Bleibromid fast unlöslich ist. Jedoch gelang es mir weder durch Kochen mit Wasser und Bleiglätte, noch mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, das Tetramethylammoniumbromid vollständig zu zerlegen.

Ich zersetzte daher einen Theil des durch directe Fällung erhaltenen Tetramethylammoniumbromids mit feuchtem Silberoxyd, unterwarf die getrocknete Base der trocknen Destillation im Wasserstoffstrome und fing das gebildete Trimethylamin in Salzsäure auf. Die salzsaure Lösung wurde wiederum mit überschüssigem Platinchlorid eingetrocknet und ergab nach dem Behandeln mit Aetheralkohol und Trocknen bei 100° aus 0,7602 Substanz 0,2796 Pt = 36,73%.

Gefunden:	Berechnet für $[(\text{CH}^3)^3\text{NHCl}]^2\text{PtCl}^4$:
36,73%	36,87% Pt.

Endlich versuchte ich noch, freilich mit nicht befriedigendem Resultat, anstatt von dem rohen Trimethylaminchlorhydrat auszugehen, eine alkoholische Ammoniaklösung als Material zur Darstellung des Trimethylamins nach der soeben beschriebenen Methode zu benutzen. Ich stellte mir daher eine Lösung von reinem trockenem Ammoniak in absolutem Alkohol her und leitete in dieselbe Methylbromid bis zur Sättigung ein. Als bald erhielt ich auch hierbei einen weissen krystallinischen Niederschlag, der abgesaugt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen bei 100° erforderten 0,4764 des Salzes zur Titration 40,1 CC $^{1/10}$ N Silberlösung = 0,3208 Br = 67,34%.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CH}^3)^4\text{NBr}$:
67,34%	51,94% Br.

Mit Kalilauge erwärmt, entwickelte das Salz reichliche Mengen ammoniakalischer Dämpfe. Das erhaltene Produkt dürfte daher im wesentlichen aus einem Gemisch von Tetramethylammoniumbromid mit Bromammonium und geringen

Mengen bromwasserstoffsauen Methyl- und Dimethylamins bestehen.

Nach den vorstehend beschriebenen Versuchen kann ich als bequemste und billigste Methode zur Darstellung von reinem Trimethylamin empfehlen, von dem käuflichen rohen Trimethylaminchlorhydrat auszugehen. Aus diesem werden die Basen in Freiheit gesetzt und in die alkoholische Lösung derselben Methylbromid eingeleitet; das gebildete Tetramethylammoniumbromid wird mit Silberoxyd zerlegt und aus der über Schwefelsäure getrockneten Ammoniumbase durch trockene Destillation des Trimethylamin abgespalten.

Tetramethylammoniumbromid.

Das Tetramethylammoniumbromid ist, soviel mir bekannt, bisher noch nicht genauer beschrieben worden.

Dieses Salz stellt weisse, ziemlich luftbeständige Krystalle dar, welche anscheinend dem rhombischen Systeme angehören. Aus Wasser erhält man es beim Verdunsten über Schwefelsäure meist in Form von treppenförmig angeordneten Krystallgruppen, bisweilen in Octaëdern. Aus Eisessig krystallisirt es in Säulchen, aus verdünntem Alkohol in grossen, aus Octaëdern zusammengesetzten Blättern.

In Wasser ist das Tetramethylammoniumbromid sehr leicht löslich. Ebenso wird es von siedendem Eisessig leicht gelöst. In kaltem absolutem Alkohol ist es sehr wenig löslich, etwas leichter in siedendem. Verdünnter Alkohol nimmt das Salz leicht auf, besonders in der Wärme. Aether und Aceton vermögen es nicht zu lösen.

Die Darstellung des Allenyltrimethylammoniumhydroxyds $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{CH}$, eines Homologen des Trime-

OH

thylacetenylammoniumhydroxyds, hoffte ich auf demselben Wege ausführen zu können, auf welchem Bode zu der Acetenylbase gelangte, indem ich nämlich die doppelte

Bindung des Allyltrimethylammoniumhydroxyds durch Brom löste und dies bereits von Weiss dargestellte Dibromid mit alkoholischer Kalilauge behandelte.

Zur Gewinnung des Dibromids verfuhr ich nach den Angaben von Weiss, indem ich Allyljodid mit überschüssiger dreissigprozentiger Trimethylaminlösung zusammenbrachte. Schon beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten trat eine heftige Reaction unter starker Erwärmung ein. Die Mischung wurde darauf sechs Stunden lang in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Die nach dem Erkalten gebildete Krystallmasse wurde abgesaugt, mit wenig kalten absoluten Alkohols ausgewaschen und darauf durch Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst. Dabei blieb eine geringe Menge eines in absolutem Alkohol unlöslichen weissen amorphen Körpers zurück, von welchem abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde durch Zusatz von Aether gefällt, der entstandene Krystallbrei abgesaugt, mit Alkoholäther ausgewaschen und im Exsiccator über Aetzkalk getrocknet. Es waren weisse, hygroskopische Kryställchen, welche bei 104° schmolzen. Den Jodgehalt des Präparates bestimmte ich durch directe Fällung mit salpetersaurem Silber und Ansäuern mit Salpetersäure. Ich erhielt aus

0,2068 Substanz 0,2140 AgJ = 0,1156 J = 55,89%.

Gefunden: Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5$:

55,89%

55,94% J.

Das so erhaltene Trimethylallylammoniumjodid wurde in Wasser gelöst und mit überschüssigem Chlorsilber digerirt. Darauf wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Es resultirte eine weisse, sehr hygroskopische Krystallmasse, von welcher ich einen Theil in salzsäurehaltigem Wasser löste und durch Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz verwandelte. Dasselbe stellte nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser grosse gelbrothe, bei 215° unter Zersetzung schmelzende, octaëdrische Krystalle dar. 0,1462 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0468 Pt = 32,01%.

Gefunden: Berechnet für $\left[(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5 \right]_2\text{PtCl}_4$:

32,01%

32,02% Pt.

Ein weiterer Theil des Trimethylallylammoniumchlorids wurde in absolutem Alkohol gelöst und in eine überschüssige Menge alkoholischer Bromlösung gegossen. Beim Stehen an einem kalten Orte krystallisirten schön ausgebildete goldgelbe Nadeln heraus. Dieselben wurden abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Aus den Mutterlaugen wurde durch freiwilliges Verdunsten eine zweite Krystallisation erhalten. 0,3678 dieses Perbromids wurden mit Silbernitrat und starker Salpetersäure in ein Glasrohr eingeschmolzen und zwei Stunden lang auf 180° erhitzt. Es resultirten 0,6958 AgBr = 0,2960 Br = 80,47%.

Gefunden: Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5\text{Br}^2 + 2\text{Br}$:

80,47%

80,00% Br.

Dieses Perbromid wurde mit Alkohol gekocht, bis die Lösung farblos geworden war. Beim Erkalten schieden sich die weissen, atlasglänzenden, sternförmig gruppirten Blättchen des Trimethylallyldibromidammoniumbromids aus. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol, schwieriger in kaltem. In Chloroform und in Aether ist es unlöslich. Es schmilzt bei 173°. 0,3156 des Dibromids erforderten zur Titration mittels $\frac{1}{10}\text{N}$ Silberlösung 9,3 CC = 0,0744 Br = 23,57% Br.

0,4415 der Substanz lieferten durch directe Fällung mit Silbernitrat und Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure

0,2462 AgBr = 0,1047 Br = 23,71% Br.

Gefunden: Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5\text{Br}^2$

23,57%; 23,71%

23,51% Br am Stickstoff.

Derselbe Körper lässt sich auch erhalten, indem man von dem Trimethylallylammoniumbromid ausgeht. Dieses

Bromid entsteht durch directe Addition von Allylbromid und Trimethylamin. Die Vereinigung dieser beiden Körper tritt, wie bei dem Allyljodid und Trimethylamin, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Reaction und lebhafter Wärmeentwicklung ein. Beim Erkalten krystallisirte das Bromid in wohlausgebildeten, farblosen, hygroskopischen, säulenförmigen Krystallen. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol ergaben 0,3979 des bei 100° getrockneten Salzes mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt $0,4154 \text{ AgBr} = 0,1767 \text{ Br} = 44,40\% \text{ Br}$.

Gefunden: Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5$

|
Br

44,40% Br

44,44% Br.

Durch Behandeln der alkoholischen Lösung dieses Trimethylallylammoniumbromids mit überschüssiger alkoholischer Bromlösung entstehen die schönen rothgelben Nadeln des Trimethylallyldibromidammoniumperbromids $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot$

|
Br

$\text{C}^3\text{H}^5\text{Br}^2 + 2\text{Br}$, dessen alkoholische Lösung bei längerem Kochen Brom abspaltet und beim Erkalten die seideglänzenden Blättchen des Trimethylallyldibromidammoniumbromids $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5\text{Br}^2$ ausscheidet, welche bei 173°

|
Br

schmolzen.

Ich löste das so erhaltene Salz in Wasser, digerirte die Lösung mit überschüssigem Chlorsilber und versetzte das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat mit Goldchlorid im Ueberschuss. Den entstandenen citronengelben Niederschlag des Golddoppelsalzes krystallisirte ich aus salzsäurehaltigem Wasser um, und erhielt so ein in citronengelben Nadeln krystallisirendes Salz. Dasselbe ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem Wasser. Es schmilzt bei 148°.

0,3786 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1248 Au = 32,96% Au.

Gefunden: Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5\text{Br}^2 \cdot \text{AuCl}^3$:

32,96%

32,85% Au.

Weiss¹⁷⁾ giebt an, er habe durch Zusatz von Goldchlorid zu der mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung des Dibromids, ohne vorheriges Behandeln mit Chlorsilber, ein Salz der Formel $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5\text{Br}^2 \cdot \text{AuCl}^3$ er-

halten, welches in Wasser ziemlich leicht löslich sei und in goldglänzenden Blättchen krystallisire.

Ich erhielt auf diese Weise nach dem Umkrystallisiren lange, rothgelbe Nadeln.

0,4434 des bei 100° getrockneten

Salzes lieferten

0,1391 Au = 31,37%

0,3224 des bei 100° getrockneten

Salzes lieferten

0,1012 Au = 31,38%

Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser erhielt ich aus 0,2182 des bei 100° getrockneten Salzes 0,0688 Au = 31,43%. Wiederum umkrystallisirt ergab das Salz aus 0,2538 der bei 100° getrockneten Substanz 0,0796 Au = 31,36% Au. Der Versuch wurde unter Anwendung eines grossen Ueberschusses Goldchlorid wiederholt, jedoch mit dem gleichen Ergebnis. Das in Gestalt von röthlich gelben Nadelchen erhaltene Goldsalz lieferte, bei 100° getrocknet aus 0,3346 Substanz 0,1070 Au = 31,97%. Die wässerige Lösung des Salzes wurde nun mit Salzsäure angesäuert und mit einem grossen Ueberschuss Goldchlorid längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Das umkrystallisirte Golddoppelsalz zeigte wiederum die röthlichgelbe Farbe und lieferte aus 0,4113 der bei 100° getrockneten Substanz 0,1301 Au = 31,63% Au.

Gefunden: 31,37%; 31,38%; 31,43%; 31,36%;

31,97%; 31,63% Au.

Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5\text{Br}^2\text{AuCl}^3 = 32,85\% \text{ Au.}$

Cl

17) J. Weiss, Zeitschr. für Naturw. LX. p. 267.

**Einwirkung von einem Molekül alkoholischer
Kalilauge auf das
Trimethylallyldibromidammoniumbromid.**

Eine alkoholische Lösung des Trimethylallyldibromidammoniumbromids wurde mit einem Molekül alkoholischer Kalilauge in der Kälte versetzt. Es trat eine geringe Erwärmung ein; gleichzeitig erfolgte eine Abscheidung von Bromkalium. Das Filtrat wurde im Wasserbade eingedampft. Es blieb eine weisse, neutrale Krystallmasse zurück, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in schön ausgebildeten, farblosen, bittersalzähnlichen Säulchen erhalten wurde. Das Salz ist in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform leicht löslich. In kaltem Chloroform löst es sich nur wenig auf. In Aether ist es unlöslich. Es schmilzt bei 165°. Wenige Grade höher zersetzt es sich.

0,7940 der bei 100° getrockneten Krystalle verlangten zur Titration 30,7 CC $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung = 0,2456 Br = 30,93%. 0,2393 lieferten, in Wasser gelöst, mit Silbernitrat versetzt und mit Salpetersäure angesäuert 0,1706 AgBr, entsprechend 0,0727 Br = 30,33% Br.

Gefunden:

Berechnet für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_4\text{Br}$

|
Br

30,93%

an Stickstoff gebundenes Brom:

30,33%

30,88% Br.

0,3512 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben, mit Silbernitrat und starker Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt, 0,5102 AgBr = 0,2171 Br = 61,81%.

Gefunden:

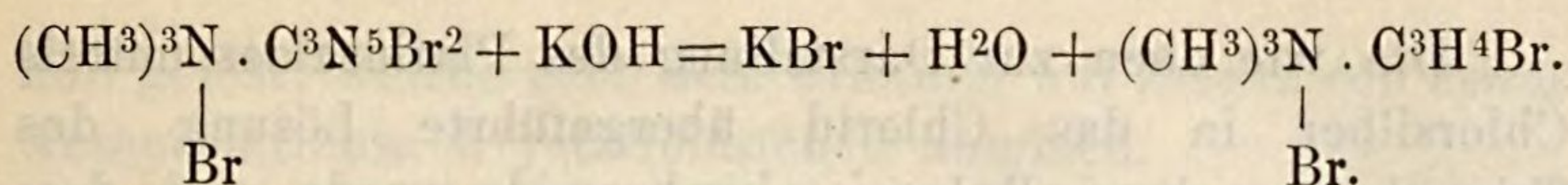
Berechnet für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_4\text{Br}$

|
Br

61,81%

61,78% Gesamtbrom.

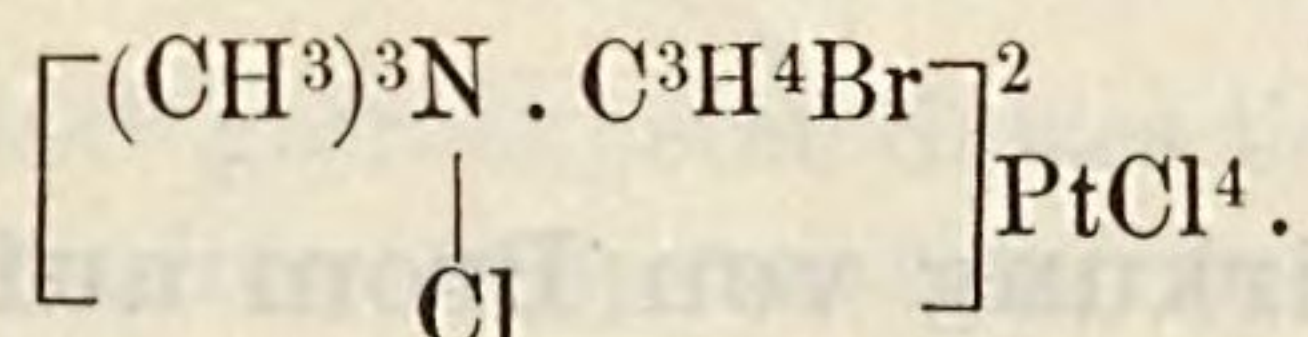
Es findet somit durch Einwirkung von einem Molekül alkoholischer Kalilauge auf ein Molekül Trimethylallyldibromidammoniumbromid eine Abspaltung von Bromwasserstoff statt nach der Formel:



Die Abspaltung des Bromwasserstoffs findet in der Seitenkette $\cdot \text{C}^3\text{H}^5\text{Br}^2$ statt, indem dieselbe in die Gruppe $\cdot \text{C}^3\text{H}^4\text{Br}$ übergeht; diese Gruppe muss eine doppelte Bindung besitzen. Der entstandene Körper wäre mithin als Trimethylmonobromallylammoniumbromid anzusprechen. Seine Zusammensetzung wird bestätigt durch die Analysen des Gold- und Platin-Doppelsalzes, sowie durch sein Verhalten gegen Brom.

Auf die Frage, welches der beiden Bromatome in Form von Bromwasserstoff abgespalten worden ist, komme ich später zurück.

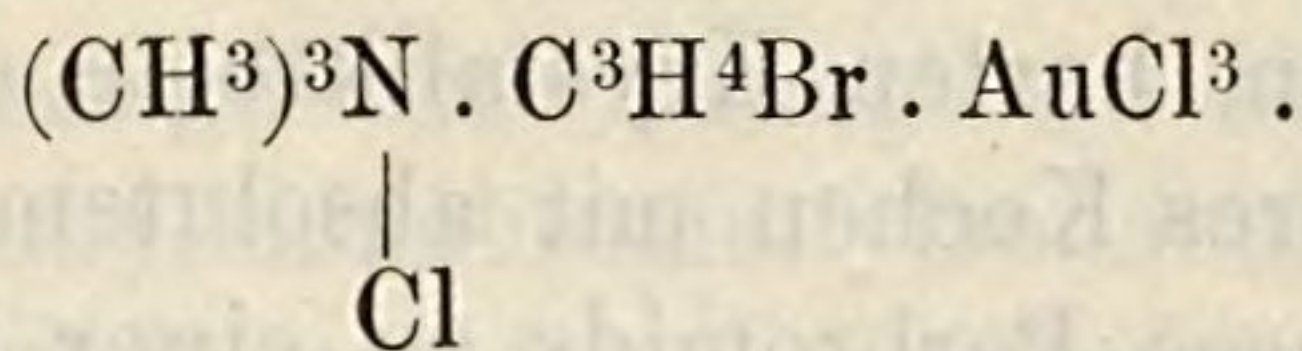
Trimethylmonobromallylammonium-platinchlorid.



Zur Darstellung dieses Doppelsalzes wurde die wässrige Lösung des Trimethylmonobromallylammoniumbromids mit überschüssigem Chorsilber digerirt, das entstandene Chlorid abfiltrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Das Platindoppelsalz bildet, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen oder Täfelchen von rothbrauner Farbe. Bei etwa 190° beginnt es sich zu schwärzen, bei 220° schmilzt es unter völliger Zersetzung. 0,1870 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0476 Pt = 25,45%.

Gefunden:	Berechnet für	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^4\text{Br} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]^2 \text{PtCl}^4$
25,45%		25,50%

Trimethylmonobromallylammoniumgoldchlorid.



Die wie oben zur Darstellung des Platinsalzes mittels Chlorsilber in das Chlorid übergeführte Lösung des Trimethylmonobromallylammoniumbromids wurde nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure mit Goldchlorid versetzt. Der sofort entstandene blassgelbe Niederschlag wurde abfiltrirt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Ich erhielt das Salz auf diese Weise in Form von schwefelgelben Nadelchen oder Blättchen, welche bei 181° schmelzen. Das Goldsalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter wird es von heissem Wasser aufgenommen.

0,3120 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0,1183 Au = 37,90%.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^4\text{Br} \cdot \text{AuCl}^3$:
	 Cl
37,90%	37,98 Au.

Einwirkung von Brom auf das Trimethylmonobromallylammoniumbromid.

Um zu beweisen, dass thatsächlich durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf ein gleiches Molekül Trimethylallyldibromidammoniumbromid eine Abspaltung von Bromwasserstoff in der Seitenkette $\text{C}^3\text{H}^5\text{Br}^2$ stattgefunden hatte und dass dadurch die mit einer doppelten Bindung versehene Gruppe $\text{C}^3\text{H}^4\text{Br}$ entstanden war, versuchte ich, diese doppelte Bindung durch Addition von Brom zu lösen. Es musste dadurch die Gruppe $\text{C}^3\text{H}^4\text{Br}$ in $\text{C}^3\text{H}^4\text{Br}^3$ übergehen, und ein Körper entstehen, der als ein Trimethyltribrompropylammoniumbromid oder als Trimethylmonobromallyldibromidammoniumbromid aufzufassen wäre.

Zu diesem Zwecke wurde das Bromid in Chloroform gelöst und mit einer überschüssigen Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, vermischt. Sofort schied sich ein öliges Perbromid aus, welches nach längerem Stehen zu einer rothbraunen, harten Krystallkruste erstarrte.

Durch längeres Kochen mit absolutem Alkohol wurden die Krystalle dieses Perbromids zu einer farblosen Flüssig-

keit gelöst, welche nach dem Erkalten auf Zusatz von etwas Aether farblose Krystallblättchen abschied.

Diese Krystalle schmolzen bei 156° . In Wasser sowie in Alkohol sind dieselben leicht löslich, unlöslich in Aether und in Chloroform.

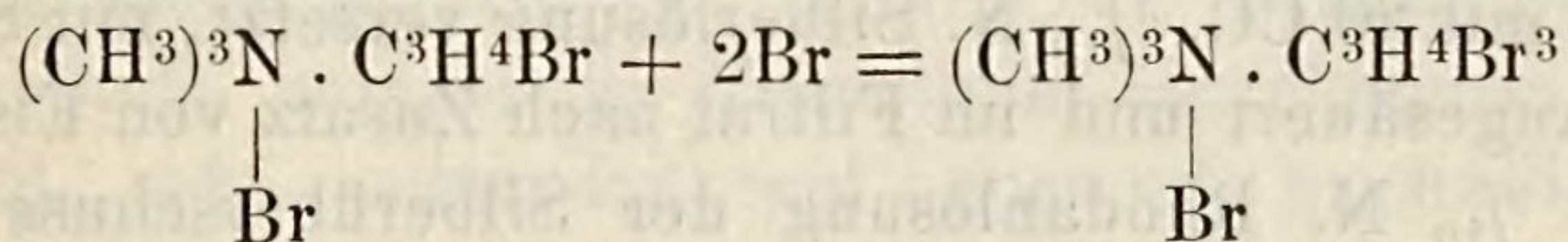
0,5146 der bei 100° getrockneten Verbindung wurden in Wasser gelöst, mit 20 CC. $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung versetzt und mit Salpetersäure angesäuert. Im Filtrat wurde der Silberüberschuss, nach Zusatz von Eisenalaun, mit $\frac{1}{10}$ N. Rhodanlösung zurückgemessen. Es wurden verbraucht 7,7 CC. Mithin waren zur Ausfällung des am Stickstoff stehenden Broms 12,3 CC $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung erfordert worden, entsprechend $0,0984 \text{ Br} = 19,12\%$.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^4\text{Br}^3$:
	 Br
19,12%	19,09% Br.

0,3836 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten, mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt $0,6878 \text{ AgBr} = 0,2926 \text{ Br} = 76,27\% \text{ Br}$.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CH}^3)^3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^4\text{Br}^3$
	 Br.
76,27%	76,37% Gesamtbrom.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass in der That im Trimethylmonobromallylammoniumbromid eine doppelte Bindung vorhanden ist, welche durch Anlagerung zweier Atome Brom gelöst werden kann:



Verhalten des Trimethylmonobromallylammoniumbromids gegen alkoholische Kalilauge.

Durch nochmalige Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Trimethylmonobromallylammoniumbromid hoffte ich zu einem Homologen des Trimethylacetenylammonium-

hydroxyds, dem Trimethylallenylammoniumhydroxyd, zu gelangen. Die Gruppe $\text{C}^3\text{H}^4\text{Br}$ konnte durch abermalige Abspaltung von Bromwasserstoff in C^3H^3 übergehen, indem eine dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome eintrat, wie es Bode für die Gruppe $\text{C}:\text{CH}$ des Trimethylacetenylammoniumhydroxyds nachgewiesen hat.

Ich fügte daher zu der alkoholischen Auflösung des Trimethylmonobromallylammoniumbromids ein gleiches Molekül alkoholischer Kalilauge zu. Wiederum trat unter geringer Erwärmung eine Abscheidung von Bromkalium ein. Das alkoholische Filtrat reagierte vollkommen neutral; die Kalilauge hatte mithin nicht auf das am Stickstoff stehende Brom Hydroxyl einführend gewirkt, sondern hatte in der Seitenkette wiederum Bromwasserstoff abgespalten. Die Bestätigung dieser Annahme ergab die Analyse des entstandenen Körpers und seines Golddoppelsalzes.

Die erhaltene alkoholische Lösung lieferte auf Zusatz von etwas Aether ein zartes, weisses Krystallmehl. Die Krystalle sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich. In Chloroform und in Aether lösen sie sich nicht. Sie schmelzen bei 178° — 179° .

Eine direkte Titration des Broms war in diesem Körper bei Anwendung von Kaliumchromat als Indikator nicht ausführbar. Die röthliche Färbung des Silberchromats schlug sofort in ein schmutziges Grün um.

Dagegen liess sich das Bromid nach der Volhard'schen Methode leicht titriren.

0,173 der bei 100° getrockneten Substanz wurden in Wasser gelöst, mit 20 CC. $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und im Filtrat nach Zusatz von Eisenalaun mittels $\frac{1}{10}$ N. Rhodanlösung der Silberüberschuss zurückgemessen. Es wurden verbraucht 10,35 CC Rhodanlösung.

Mithin erforderten 0,173 des Bromids 9,65 CC $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung = 0,0772 Br = 44,50%, 0,2444 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt 0,2568 AgBr = 0,1093 Br = 44,72%.

Gefunden :

Berechnet für $(\text{CH}^3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^3$:

44,50%; 44,72%

44,57% Br.

|
Br

Die alkoholische Lösung des auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Bromids $(\text{CH}^3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^3$ lieferte auf Zusatz

|
Br

einer äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge abermals eine Abscheidung von Bromkalium. Gleichzeitig zeigte das Filtrat eine stark alkalische Reaction. Es war folglich durch die Einwirkung des dritten Moleküls alkoholischer Kalilauge die freie Base $(\text{CH}^3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^3$ entstanden.

|
OH

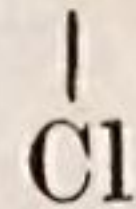
Da die Base nach kurzer Zeit sich unter Abspaltung von Trimethylamin zu zersetzen begann, übersättigte ich die alkoholische, frisch bereitete Lösung mit Chlorwasserstoffsäure. Dabei fiel eine geringe Menge Chlorkalium aus. Das Filtrat sollte zur Darstellung des Platin- und Gold-Doppelsalzes dienen. In dieser salzsauren Lösung wurde zwar durch Zusatz von Platinchlorid eine Fällung hervorgerufen, jedoch liess sich das erhaltene Doppelsalz nicht durch Umkrystallisiren reinigen. Bei dem Versuche, die Verbindung durch Erwärmen in salzsäurehaltigem Wasser zu lösen, trat völlige Zersetzung unter Abscheidung von Platin ein. In verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol löste sich das Doppelsalz ziemlich leicht; beim freiwilligen Verdunsten blieb jedoch nur eine harzartige, zur Analyse nicht geeignete Masse zurück. Es ist dies um so auffälliger, als das von Bode dargestellte Trimethylacetenylammoniumplatinchlorid sehr beständig und äusserst krystallisationsfähig ist.

Goldchlorid bewirkte in obiger salzsaurer Lösung ebenfalls eine Fällung, welche durch längeres Erhitzen mit Wasser reduziert wurde. Dagegen gelang es, das Gold-doppelsalz durch freiwilliges Verdunsten der mit Salzsäure angesäuerten Lösung in verdünntem Alkohol in gelben, in Wasser kaum löslichen Krystallschuppen zu gewinnen.

Das direkt gefällte, mit Alkohol ausgewaschene und bei 100° getrocknete Goldsalz ergab aus 0,2702 Substanz 0,1216 Au = 45,00%.

Nach dem Umkrystallisiren erhielt ich aus 0,2248 der bei 100° getrockneten Krystalle 0,1012 Au = 45,01 Au.

Gefunden: Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^3 \cdot \text{AuCl}^3$:

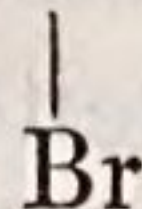
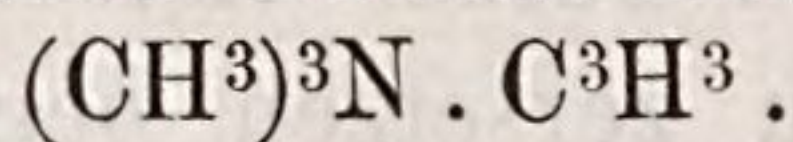


45,00%; 45,01%

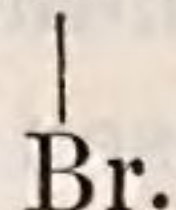
45,01% Au.

Aus den Mutterlaugen resultirten einige röthliche Krystallschuppen, deren Menge jedoch zu gering war, um mit Erfolg eine Goldbestimmung ausführen zu können.

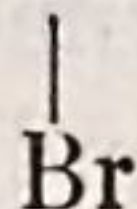
Einwirkung von Brom auf das Bromid



Um zu entscheiden, ob die durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus der Seitenkette $\cdot \text{C}^3\text{H}^4\text{Br}$ des Trimethylmonobromallylammoniumbromids hervorgegangene Gruppe $\cdot \text{C}^3\text{H}^3$ in der That eine dreifache Bindung, bezüglich zwei doppelte Bindungen besitzt, studirte ich die Einwirkung von Brom auf die alkoholische Lösung der Verbindung $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^3$



Enthielt die Gruppe $\cdot \text{C}^3\text{H}^3$ eine dreifache Bindung, so mussten, unter Lösung der mehrfachen Bindungen, vier Atome Brom addirt werden, indem ein Körper entstand, welchem die Formel $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^3\text{Br}^4$ zukommen musste.



Ich löste also das Bromid in Alkohol und setzte eine alkoholische Bromlösung in reichlichem Ueberschuss zu. Alsbald schieden sich schön ausgebildete dunkelgelbbraun gefärbte Tafeln eines Perbromids aus. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt und längere Zeit mit Alkohol gekocht, bis eine farblose Lösung erfolgt war. Diese wurde nach dem Erkalten mit Aether geschichtet und in ein Ge-

fäss über Aetzkalk gestellt. Es wurden auf die Weise schön ausgebildete, grosse Krystalle erhalten, wogegen das Salz an feuchter Luft in Form eines gelblichen Oeles herausfiel.

Die Krystalle sind etwas hyproskopisch. Sie lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht aber in Aether auf. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 187° .

0,8870 des bei 100° getrockneten Salzes verbrauchten, unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator, 26,45 CC $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung, entsprechend 0,2116 Br = 23,85% am Stickstoff stehenden Broms.

0,3108 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben, mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt, 0,5134 AgBr = 0,2184 Br = 70,27%. In derselben Weise behandelt, lieferten 0,4018 Substanz 0,6630 AgBr = 0,2821 Br = 70,21% Br.

Gefunden: Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^3\text{Br}^4$

|
Br

Brom am Stickstoff: 23,85%	16,06%
Gesamtbrom: 70,27%; 70,21%.	80,32%.

Es ist also ein Bromadditionsprodukt obiger Zusammensetzung nicht gebildet worden.

Dagegen stimmen die erhaltenen Daten sehr wohl auf ein um zwei Atome Brom ärmeres Salz der Formel $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^3\text{Br}^2$.

|
Br

Gefunden: Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^3\text{Br}^2$

|
Br

Brom am Stickstoff 23,85%	23,62%
Gesamtbrom 70,27%; 70,21%.	70,79%.

Aus vorstehenden Analysen ergibt sich 1) dass der Gruppe C^3H^3 eine ringförmige Constitution mit einer doppelten Bindung

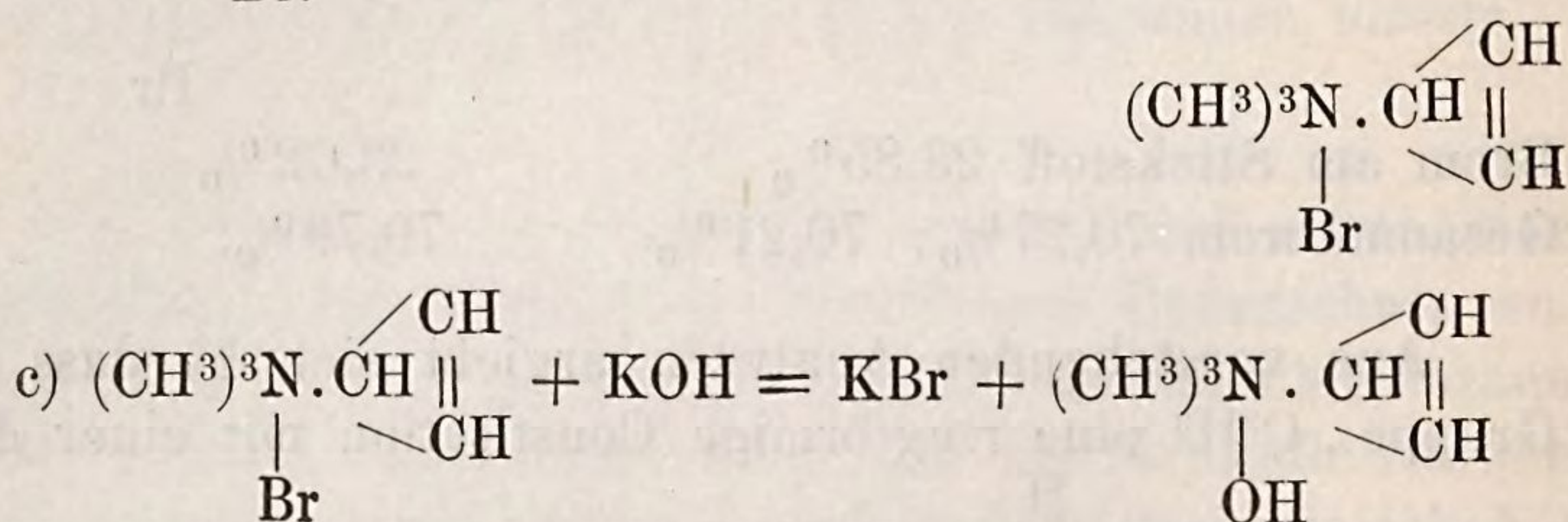
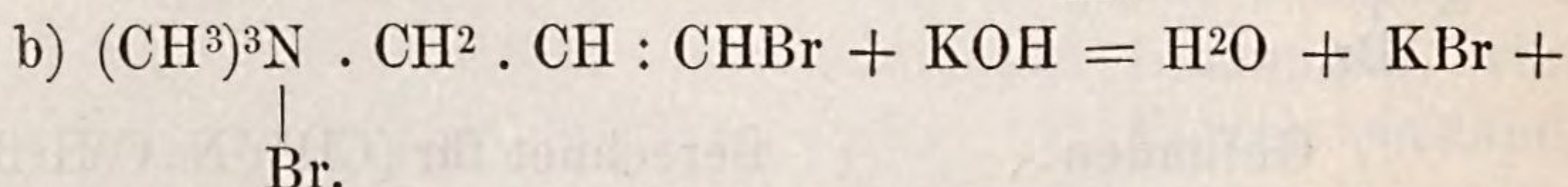
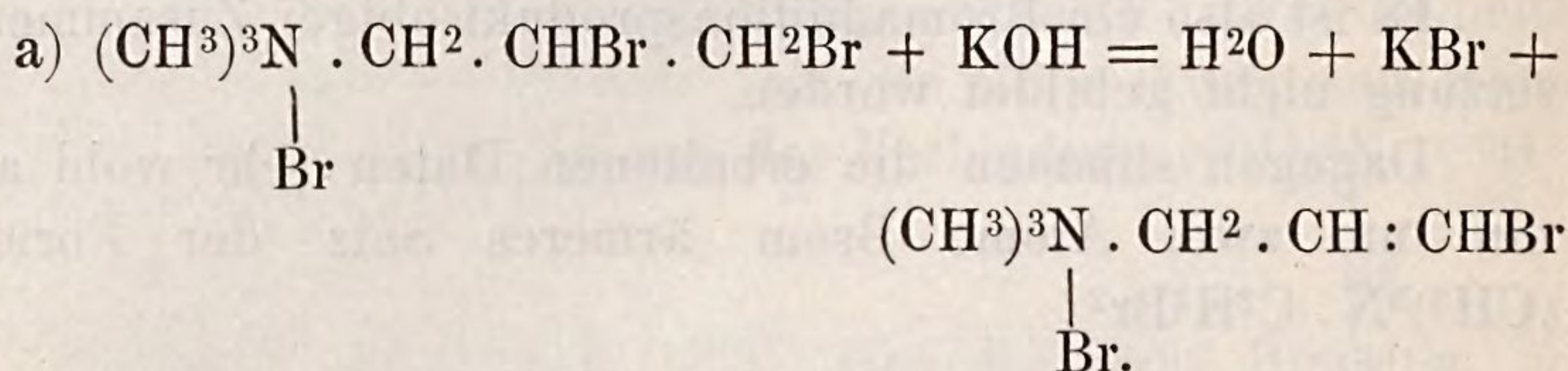
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \\ \parallel \\ \diagdown \text{CH} \end{array} \end{array}$$
 zukommt, welche durch Auf-

nahme von zwei Atomen Brom unter Lösung der doppelten

Bindung in $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \cdot\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CHBr} \\ \diagdown \text{CHBr} \end{array} \end{array}$ übergeht. Die durch Einwirkung

von alkoholischer Kalilauge auf Trimethylmonobromallyl-
ammoniumbromid entstehende Base ist mithin zwar isomer
mit Trimethylallenylammoniumhydroxyd, aber dem Trimethyl-
acetenylammoniumhydroxyd nicht analog constituiert.
Die neue Base wäre vielmehr als Trimethyltrimethinammonium-
hydroxyd zu bezeichnen. Das aus dem Bromid derselben
durch Einwirkung von Brom entstandene Dibromid wäre
demnach als Trimethyltrimethindibromidammoniumbromid
anzusprechen.

2) folgt aus der Constitution des Trimethyltrimethin-
ammoniumhydroxyds, dass das Trimethylmonobromallyl-
ammoniumbromid, welches als erstes Einwirkungsprodukt
der alkoholischen Kalilauge aus dem Trimethylallyldibromid-
ammoniumbromid resultirte, in der Seitenkette $\cdot\text{C}^3\text{H}^4\text{Br}$ in
der γ Stellung bromirt ist, oder dass die Einwirkung der
alkoholischen Kalilauge auf das Dibromid durch folgende
Constitutionsformeln zu illustriren ist:



Würde bei der Einwirkung des ersten Moleküls alko-
holischer Kalilauge das in der γ Stellung stehende Brom-

atom eliminirt, so wäre durch weitere Bromwasserstoffabspaltung die Schliessung eines Ringes ohne Annahme einer molekularen Umlagerung unmöglich. Zu einer solchen Annahme liegt aber durchaus keine Veranlassung vor, während die vorstehende Darstellung die beobachteten Erscheinungen in ungezwungener und ausreichender Weise zu erklären im Stande ist.

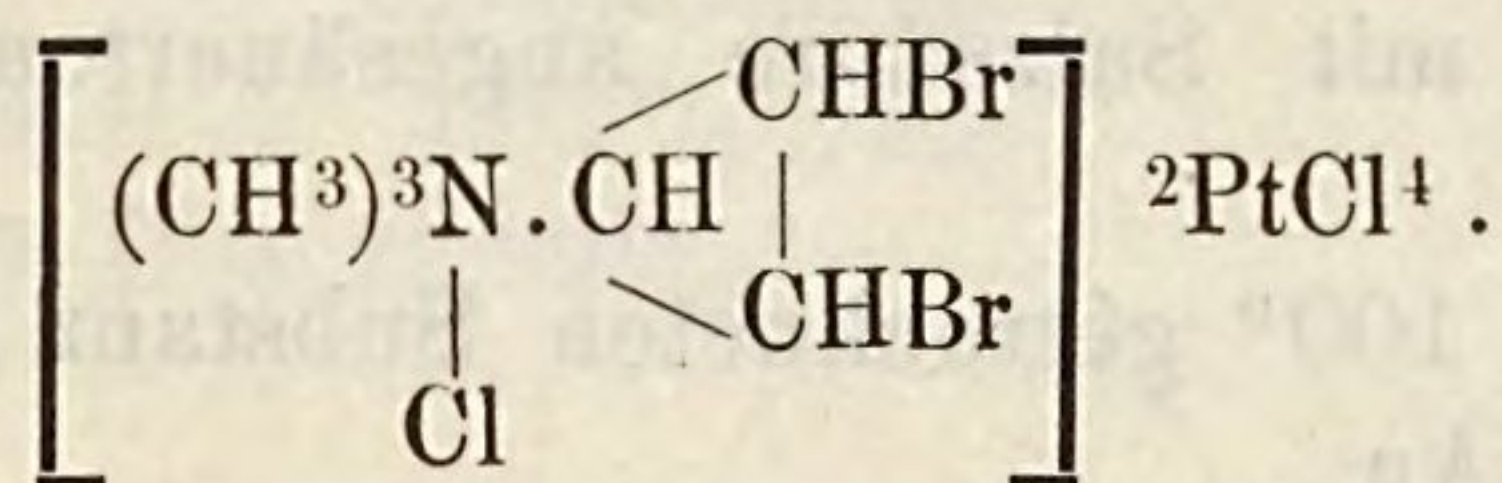
Ferner kann die Ringschliessung nicht schon bei der ersten Abspaltung von Bromwasserstoff stattgefunden haben,

weil dann ein Salz der Formel $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CHBr} \\ | \\ \text{Br} \\ \diagdown \text{CH}^2 \end{array}$ entstanden

wäre. Ein solches ist aber nicht gebildet worden, wie durch die Addition zweier Bromatome an das Trimethyl- γ -monobromallylammoniumbromid zur Genüge bewiesen ist.

Zur weiteren Erhärtung der vorstehend beschriebenen Beobachtungen stellte ich mir aus dem Trimethyltrimethindibromidammoniumbromid noch das Platin- und Gold-Doppelsalz her.

Trimethyltrimethindibromidammonium-platinchlorid.

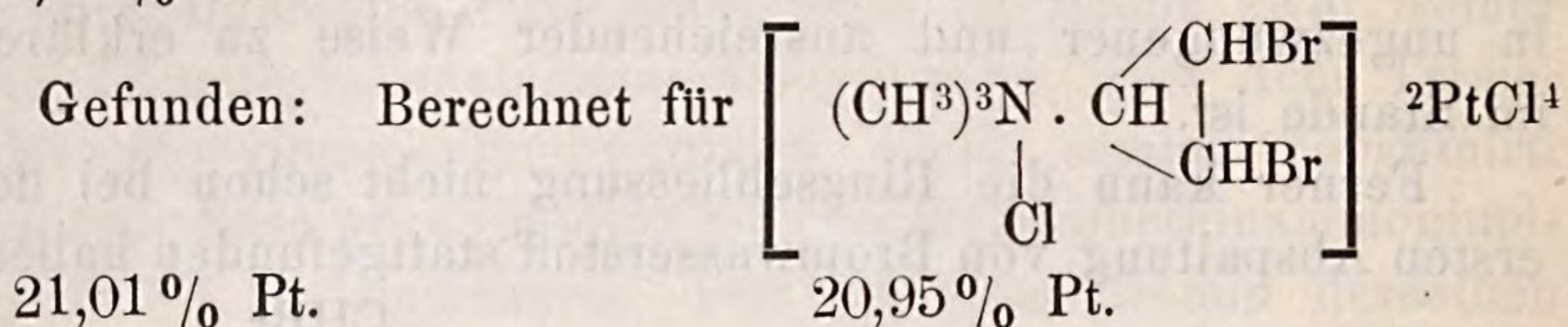


Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde das Bromid durch Behandeln der wässerigen Lösung mit überschüssigem

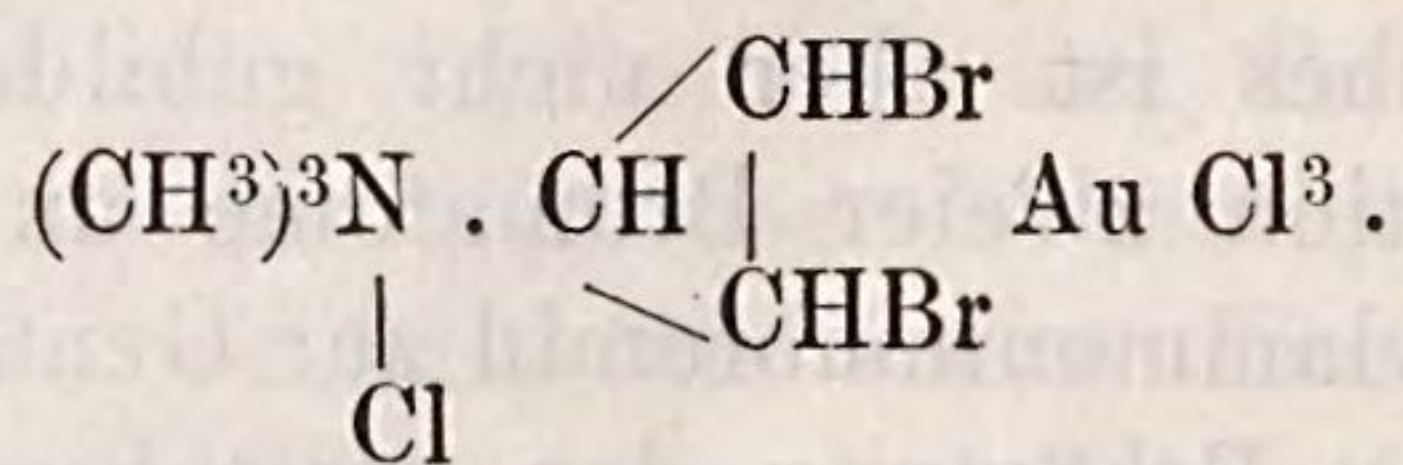
Chlorsilber in das Chlorid $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CHBr} \\ | \\ \text{Cl} \\ \diagdown \text{CHBr} \end{array}$ übergeführt

und die Lösung desselben, nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure, mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Das entstandene Platindoppelsalz schied sich sofort in Form kleiner Blättchen aus. Dieselben wurden abfiltrirt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. So behandelt

stellte das Salz grosse braunrothe Tafeln dar, welche leicht in warmem Wasser, schwieriger in kaltem Wasser löslich sind. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 232° gefunden; bei derselben Temperatur beginnt das Salz sich zu zersetzen. 0,4082 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten $0,0858 \text{ Pt} = 21,01\%$ Pt.

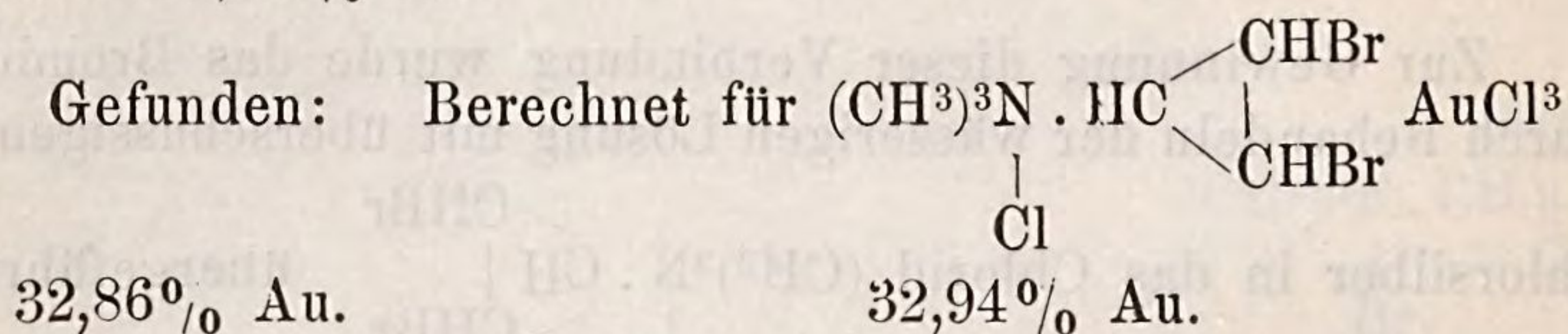


Trimethyltrimethindibromidammonium-goldchlorid.



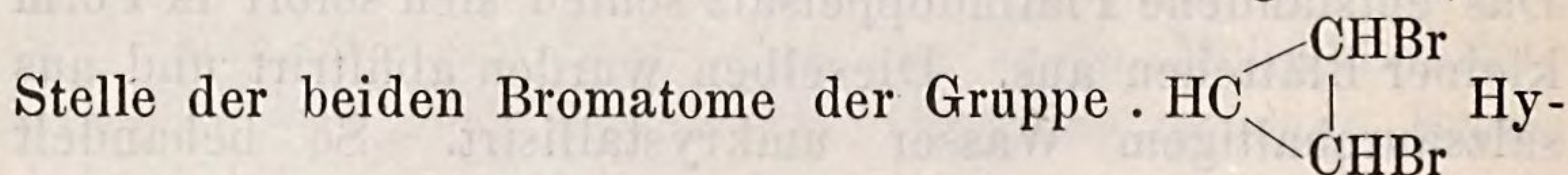
Die durch Umsetzen mit überschüssigem Chlorsilber aus dem Bromid erhaltene Lösung des Chlorids wurde mit Salzsäure und darauf mit Goldchlorid versetzt. Der abgeschiedene gelbe Niederschlag stellte nach dem UmkrySTALLISIREN aus salzsäurehaltigem Wasser citronengelbe Tafeln dar, welche bei 193° schmelzen. In Alkohol ist das Salz unlöslich, von kaltem Wasser wird es wenig, leicht aber von heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen.

0,2592 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten $0,0852 \text{ Au} = 32,86\%$ Au.

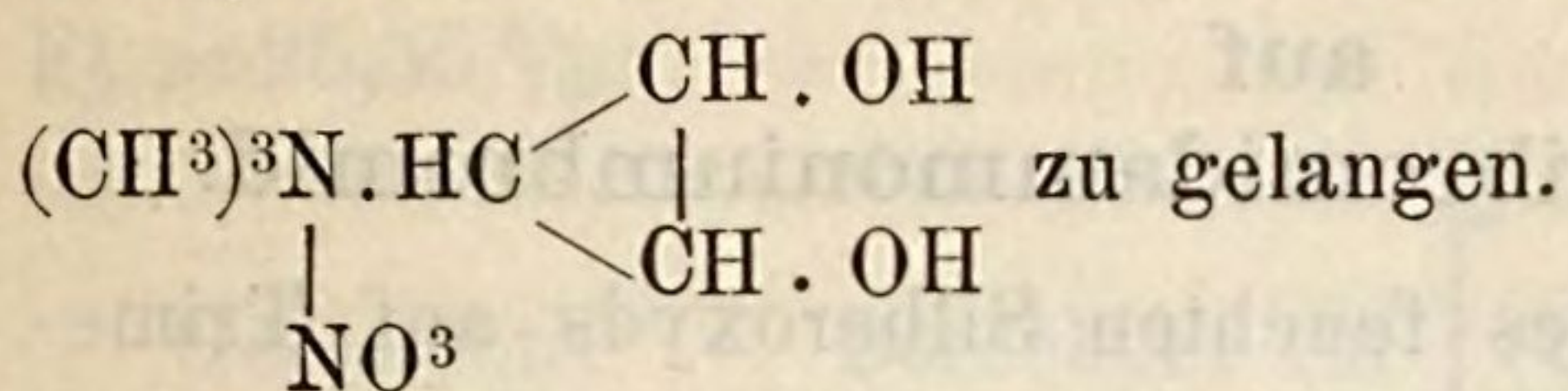


Verhalten des Trimethyltrimethindibromidammoniumbromids beim Kochen mit Silbernitrat.

Durch Kochen mit Silbernitrat beabsichtigte ich, an



droxyle einzuführen, um auf diese Weise zu einem Körper



Nachdem das auf Zusatz des ersten Moleküls Silbernitrat ausgeschiedene Bromsilber abfiltrirt war, zeigte sich jedoch, dass selbst nach mehrstündigem Kochen eine Abscheidung von Bromsilber nicht weiter stattfand. Auch nachdem ich die Lösung mit Salpetersäure angesäuert hatte, konnte ich durch weiteres Kochen eine Ausfällung von Bromsilber nicht bewirken.

Ich fällte daher das Silber mittels Salzsäure aus und überliess das Filtrat der freiwilligen Verdunstung über Aetzkalk. Nach längerem Stehen erhielt ich eine in Wasser leicht lösliche, strahlig-krystallinische Masse, welche sich in Alkohol etwas schwerer, nicht aber in Aether löste. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und durch Ueberschichten mit Aether in Form zarter, gelblichweisser Krystallschüppchen erhalten, welche bei 133° schmelzen.

Eine Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale ergab aus 0,2634 der bei 100° getrockneten Substanz 0,0958 H_2O und

0,2221 CO_2 entsprechend

0,01064 H = 4,03% und

0,06057 C = 22,99%.

Gefunden:

Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N.HC} \begin{array}{l} \diagup \text{CHBr} \\ | \\ \diagdown \text{CHBr} \end{array} \begin{array}{l} | \\ \text{NO}^3 \end{array}$

H = 4,03%

3,75%

C = 22,99%

22,50%

Es war mithin durch das Kochen mit Silbernitrat die Seitenkette nicht verändert worden. Nur das am Stickstoff stehende Bromatom war gegen den Salpetersäurerest ausgetauscht worden.

**Einwirkung von feuchtem Silberoxyd
auf
Trimethylallyldibromidammoniumbromid.**

Die Einwirkung des feuchten Silberoxyds auf Trimethylallyldibromidammoniumbromid vollzieht sich in etwas anderer Weise, als die der alkoholischen Kalilauge.

Fügt man zu der wässerigen Lösung des Dibromids eine berechnete Menge (ein Molekül) Silberoxyd hinzu, so entsteht dasselbe Einwirkungsprodukt wie durch Behandeln mit einem Moleküle alkoholischer Kalilauge. Das neutral reagirende Filtrat lieferte nach dem Umsetzen mit Chlorsilber ein Goldsalz, welches aus salzsäurehaltigem Wasser in schwefelgelben Blättchen krystallisirte. Durch seinen Schmelzpunkt, welcher bei 181° gefunden wurde, seine Löslichkeitsverhältnisse und seinen Goldgehalt erwies sich das Salz als Trimethyl- γ -monobromallylammoniumgoldchlorid.

0,3310 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,1254 Au = 37,88%.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^4\text{BrAuCl}^3$:
	$\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$
37,88%.	37,95% Au.

Lässt man dagegen einen Ueberschuss feuchten Silberoxyds auf das Trimethylallyldibromidammoniumbromid einwirken, so erhält man ein stark alkalisch reagirendes Filtrat, welches jedoch, als wässerige Lösung aufbewahrt, alsbald Trimethylamin abspaltet. Die mit Salzsäure neutralisirte Base lieferte beim Eindampfen ein sehr hygroskopisches Chlorid, welches zur Analyse nicht geeignet erschien. Ich stellte mir deshalb aus demselben das Platin- und Goldsalz her.

Das Platindoppelsalz bildet, aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt, pomeranzengelbe Blättchen, welche bei etwa 190° sich zu schwärzen beginnen und bei 220° unter Zersetzung schmelzen. In heissem Wasser ist es leicht löslich, weniger in kaltem.

0,6888 des bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,1760 Pt = 25,55%.

Gefunden:	Berechnet für	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^4\text{Br} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]^2 \text{PtCl}_4:$
25,55%.	25,50% Pt.	

Das erhaltene Salz ist mithin identisch mit Trimethyl- γ -monobromallylammoniumplatinchlorid.

Ebenso erwies sich das in analoger Weise erzeugte Goldsalz als Trimethyl- γ -monobromallylammoniumgoldchlorid. Es bildete citronengelbe Blättchen, welche bei 181° schmolzen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, von heissem wird es in reichlicher Menge aufgenommen. 0,4422 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1682 Au = 38,03%.

Gefunden:	Berechnet für	$\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^4\text{Br} \cdot \text{AuCl}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
38,03%	37,95% Au.	

Während also durch alkoholische Kalilauge zuerst in der Seitenkette eine zweimalige, nach einander sich vollziehende Abspaltung von Bromwasserstoff stattfindet, und erst durch das dritte Molekül Kaliumhydroxyd das am Stickstoff stehende Bromatom durch Hydroxyl ersetzt wird, wirkt das feuchte Silberoxyd nur einmal Bromwasserstoff abspaltend auf die Seitenkette ein, lässt aber, im Ueberschuss angewendet, die Gruppe $\cdot \text{C}^3\text{H}^4\text{Br}$ unverändert und führt an Stelle des am Stickstoff stehenden Bromatoms Hydroxyl ein.

Dementsprechend wirkt das feuchte Silberoxyd auch auf Trimethyl- γ -monobromallylammoniumbromid nur in der Weise ein, dass die freie Base gebildet, die Seitenkette $\text{C}^3\text{H}^4\text{Br}$ aber nicht angegriffen wird. Denn diese so erhaltene Base lieferte, mit Salzsäure übersättigt, ein Goldsalz, welches in schwefelgelben Nadelchen oder Täfelchen krystallisirte, bei 181° schmolz, und sich durch seine Löslich-

keitsverhältnisse und seinen Goldgehalt als identisch mit Trimethyl- γ -monobromallylammoniumgoldchlorid erwies. 0,2946 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1120 Au = 38,02% Au.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^4\text{Br} \cdot \text{AuCl}^3$
	$\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$
38,02%.	37,95% Au.

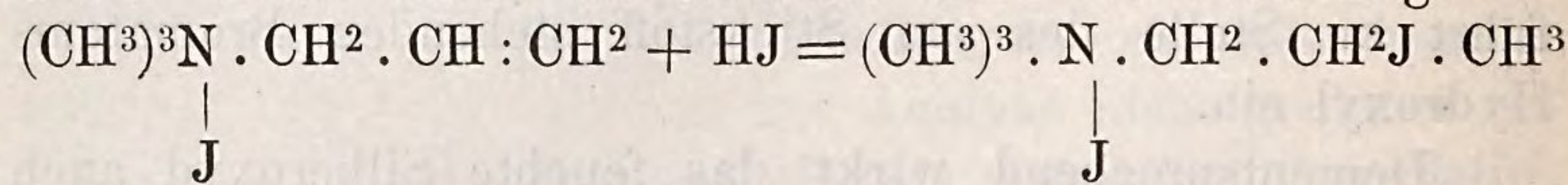
Bemerkenswerth ist der Unterschied, welchen das homologe Trimethyldibromäthylammoniumbromid $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CHBr} \cdot$

$$\begin{array}{c} | \\ \text{Br} \end{array}$$

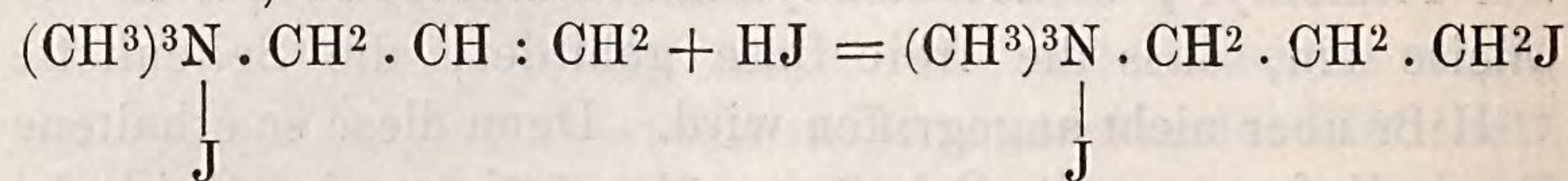
CH^2Br in seinem Verhalten gegen feuchtes Silberoxyd zeigt. Dieses Bromid erleidet bekanntlich, wie Bode¹⁸⁾ nachgewiesen hat, durch Silberoxyd schon in der Kälte unter Abspaltung von Trimethylamin eine tiefergreifende Zersetzung. Bei gelindem Erwärmen schied sich sogar ein starker Silberspiegel an den Gefässwandungen ab.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Trimethylallylammoniumjodid.

Die doppelte Bindung in der Seitenkette des Trimethylallylammoniumjodids versuchte ich durch Anlagerung von Jodwasserstoff zu lösen, um auf diese Weise zu einem Trimethylmonojodpropylammoniumjodid zu gelangen. Der erwartete Körper konnte entweder dem Trimethyläthylidenjodidammoniumjodid homolog sein, welches Bode durch Erhitzen von Jodwasserstoff und Neurin auf 100° erhalten hatte. Dann verlief die Reaction nach der Gleichung:



Oder, es konnte nach der Formel:



ein Homologes des Trimethyläthylenjodids entstehen, welches

18) J. Bode. Diese Zeitschrift Bd. LXII p. 142.

letztere von Baeyer durch Erhitzen von Cholin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf $120-150^{\circ}$ dargestellt worden ist.

Zur Herstellung des Jodwasserstoffadditionsproduktes löste ich Trimethylallylammoniumjodid in wässriger Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° auf, sättigte die Lösung unter guter Abkühlung durch Einleiten von gasförmigem Jodwasserstoff und erhitze schliesslich in einer Druckflasche sechs Stunden lang auf 100° . Das rothbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich Krystalle auszuscheiden begannen. Dann wurde die Masse der freiwilligen Verdunstung über Aetzkalk überlassen. Ich erhielt so einen dunkelbraunen Krystallkuchen. Durch Behandeln mit kaltem absolutem Alkohol wurde eine dunkelrothbraune Lösung erhalten, während die Krystalle fast farblos zurückblieben. Die alkoholische Waschflüssigkeit hinterliess beim Verdunsten eine geringe Menge eines harzartigen, dunkelbraunen Rückstandes, der nicht weiter untersucht wurde.

Die erhaltenen Krystalle wurden in heissem absolutem Alkohol gelöst und schieden sich beim Erkalten in Form farbloser Nadeln ab. Sie sind in kaltem Wasser sowie in Alkohol ziemlich schwer löslich. Leichter werden sie von diesen Lösungsmitteln in der Wärme aufgenommen. In Aether und in Chloroform sind sie unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 151° . Sie enthalten kein Krystallwasser. 0,2372 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten, mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt, $0,3166 \text{ AgJ} = 0,1711 \text{ J} = 72,13\%$.

Gefunden:

72,13%

Berechnet für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_6\text{J}$

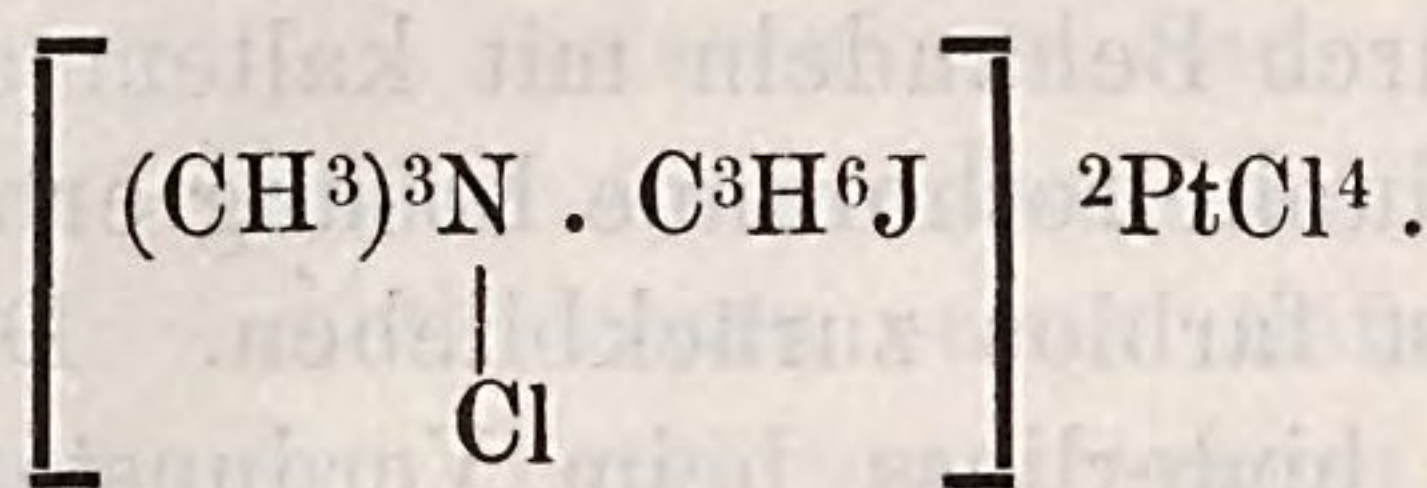
|
J

71,55% J.

Es hatte mithin eine Anlagerung von Jodwasserstoff unter Lösung der doppelten Bindung der Allylgruppe stattgefunden, sodass das erhaltene Salz als Trimethylmonojodpropylammoniumjodid anzusprechen ist.

Um weiter die Zusammensetzung des Trimethylmonojodpropylammoniumjodids zu bestätigen, und gleichzeitig zu untersuchen, ob sich bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nur eines der oben erwähnten theoretisch möglichen Additionsprodukte, oder vielleicht ein Gemisch beider gebildet habe, führte ich die wässrige Lösung des Jodids durch Behandeln mit überschüssigem Chlorsilber in das Chlorid über und stellte mir daraus die Platin- und Gold-Doppelverbindung dar.

Trimethylmonojodpropylammonium-platinchlorid.

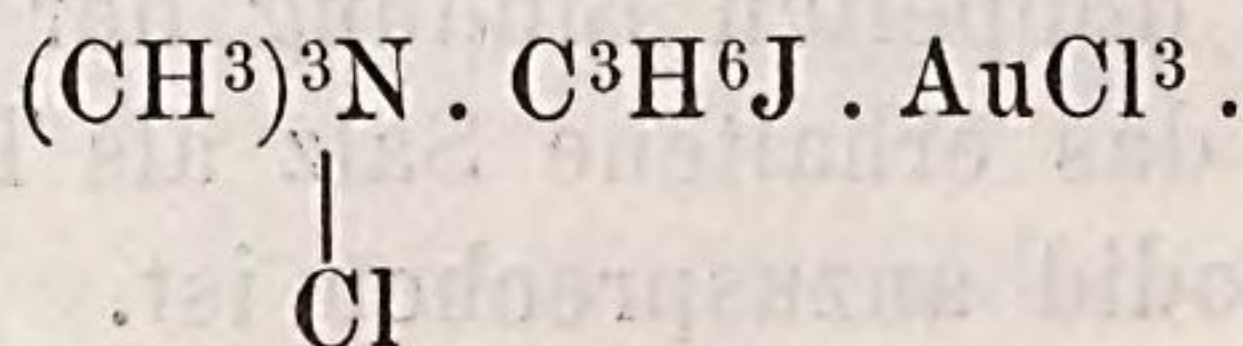


Einen Theil der Lösung des Trimethylmonojodpropylammoniumchlorids säuerte ich mit Salzsäure an und fügte Platinchlorid zu. Den erhaltenen Niederschlag filtrirte ich ab und krystallisirte denselben aus salzsäurehaltigem Wasser um. Ich erhielt so ein in rothgelben Nadeln krystallisirendes Platinsalz, welches leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser löslich war und bei 237° unter Zersetzung schmolz. Aus den Mutterlaugen gelang es mir nicht, ein von dem soeben beschriebenen verschiedenes Salz zu erhalten.

0,1660 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0,0376 Pt = 22,65 %.

Gefunden:	Berechnet für	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{J} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right] ^2\text{PtCl}^4$
22,65 %	22,69 %	Pt.

Trimethylmonojodpropylammoniumgoldchlorid.



Den Rest der Lösung des Chlorids verwandelte ich durch Zusatz von Salzsäure und Goldchlorid in das Golddoppelsalz. Dasselbe bildete nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser braungelbe Schuppen, welche unter der Einwirkung des Lichts bald eine dunkelbraune Farbe annahmen.

Es löst sich in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht auf. Sein Schmelzpunkt liegt bei 135° . Die Bildung einer isomeren Verbindung konnte auch hier nicht constatirt werden.

0,2218 des bei 100° getrockneten Salzes liessen 0,0774 Au = 34,89% zurück.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{J} \cdot \text{AuCl}^3$:
	 Cl
34,89%.	34,64% Au.

Es ist interessant, das verschiedene Verhalten des Allyljodids gegen Jodwasserstoff zu vergleichen, je nachdem, ob das Jodid allein, oder mit Trimethylamin addirt der Einwirkung des Jodwasserstoffs ausgesetzt wird. Leitet man nämlich Jodwasserstoff langsam unter Kühlung in Allyljodid ein, so bildet sich, wie H. Malbot¹⁹⁾ gezeigt hat, zunächst Propylenjodid, welches sodann in Isopropyljodid übergeht; leitet man dagegen schnell und ohne Kühlung ein, so bilden sich Jod und Propylen. Diese Reaction kann sich bis zur Explosion steigern. Erhitzt man Allyljodid mit überschüssigem wässerigem Jodwasserstoff, so entwickelt sich Propylen; im Rückstand verbleiben Isopropyljodür und Propylenjodid. Schliesst man wässrige Jodwasserstoffsäure mit Allyljodid in ein Rohr ein, so entsteht ein Gemisch von Propylen und Isopropyljodid, welche beim Erwärmen Propylen entwickeln und Isopropyljodid als Rückstand hinterlassen. Erhitzt man im Rohr auf 100° , so hinterbleibt nur Isopropyljodid.

Bei der Einwirkung auf Trimethylallylammoniumjodid findet dagegen, wie oben gezeigt wurde, einfache Addition

19) Ber. XXI. Ref. 645 u. XXII. Ref. 142.

des Jodwasserstoffs unter Lösung der doppelten Bindung statt, analog der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf das Neurin.

Die Frage, an welches Kohlenstoffatom der Allylgruppe sich bei der erwähnten Reaction das Jod anlagert, suchte ich dadurch zu lösen, dass ich Hydroxyl für dieses Jodatom einzuführen suchte. Ich musste auf diese Weise zu dem von Weiss²⁰⁾ beschriebenen γ -Homocholin $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot$

|
OH

$\text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{OH}$ gelangen, wenn die Verbindung $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot$

|
J

$\text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{J}$ vorlag. War dagegen die isomere Verbindung $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}^3$ gebildet worden, so

|
J

musste die Einführung des Hydroxyls β -Homocholin $(\text{CH}^3)^3\text{N}$

|
OH

$\text{CH}^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}^3$ ergeben, welches vielleicht mit dem von Morley²¹⁾ erhaltenen Homocholin identisch ist.

In dieser Absicht studirte ich die Einwirkung, welche feuchtes Silberoxyd, alkoholische Kalilauge und Silbernitrat, das letztere bei längerem Kochen, auf das Trimethylmonojodpropylammoniumjodid ausüben.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Trimethylmonojodpropylammoniumjodid.

Zunächst löste ich das Trimethylmonojodpropylammoniumjodid in Wasser und behandelte die Lösung in der Kälte mit einem Ueberschuss von feuchtem Silberoxyd. Das alkalisch reagirende Filtrat zersetzte sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Trimethylamin. Ein sofort nach der Darstellung mit Salzsäure übersättigter Antheil des Filtrats lieferte auf Zusatz einer überschüssigen Menge

20) J. Weiss. l. c. p. 276.

21) Morley, Ber. 13. p. 1805.

Platinchlorid einen röthlich gelben Niederschlag. Abfiltrirt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, stellte derselbe braunrothe, in kaltem Wasser wenig lösliche, Nadeln vor. Diese lösten sich in heissem Wasser mit Leichtigkeit auf und schmolzen bei 237° .

0,2743 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0628 Pt = 22,98% Pt.

Wäre, wie ich beabsichtigt hatte, an Stelle des Jodatoms der Seitenkette Hydroxyl eingeführt worden, so hätte

ich ein Salz von der Formel $\left[\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right] ^2\text{PtCl}^4$

mit 30,22% Pt erhalten müssen. Hätte dagegen das Silberoxyd Jodwasserstoff abgespalten, sodass Trimethylallylammoniumhydroxyd zurückgebildet wäre, so musste das

gebildete Platindoppelsalz $\left[\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5 \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right] ^2\text{PtCl}^4$ einen

Gehalt von 32,02% Platin aufweisen. Der gefundene Plattingehalt stimmt aber, ebenso wie auch die übrigen Eigenschaften des erhaltenen Doppelsalzes, auf Trimethylmonoiodpropylammoniumplatinchlorid:

Gefunden	Berechnet für	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{J} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right] ^2\text{PtCl}^4$:
22,98%	22,69%	Pt.

Es ist mithin durch das feuchte Silberoxyd in der Kälte nur das am Stickstoff stehende Jodatom durch Hydroxyl ersetzt worden, die Seitenkette des Trimethylmonoiodpropylammoniumjodids aber nicht angegriffen worden.

Ich versetzte nun einen zweiten Theil des Jodids mit einem Ueberschuss feuchten Silberoxyds und kochte die Mischung mehrere Stunden. Ich erhielt wiederum ein stark alkalisch reagirendes Filtrat, welches mit Salzsäure übersättigt und mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt wurde. Das entstandene Platindoppelsalz war wesentlich leichter löslich als das Trimethylmonoiodpropylammoniumplatinchlorid. Ich fällte dasselbe durch Zusatz von Alkohol aus,

und krystallisirte es aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser um. Auf diese Weise erhielt ich es in grossen rothgelben Octaëdern, welche bei 215° unter Zersetzung schmolzen. 0,2476 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0792 Pt = 31,98% Pt.

Gefunden:	Berechnet für	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right] {}^2\text{PtCl}^4$
31,98%		32,02% Pt.

Es war also durch die Einwirkung des Silberoxyds in der Siedehitze Jodwasserstoff aus der Seitenkette abgespalten worden. Das erhaltene Platinsalz erwies sich durch Form, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse als identisch mit Trimethylallylammoniumplatinchlorid.

Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf Trimethylmonojodpropylammoniumjodid.

Ein Molekül Trimethylmonojodpropylammoniumjodid löste ich in absolutem Alkohol und fügte zwei Moleküle alkoholischer Kalilauge hinzu. Die Mischung wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, darauf erkalten gelassen und mit etwas Aether versetzt. Das dadurch abgeschiedene Jodkalium wurde abfiltrirt. Das mit Salzsäure übersättigte Filtrat schied eine geringe Menge Chlorkalium aus, welche durch Filtration entfernt wurde. Nunmehr destillirte ich den Alkohol-Aether ab, löste den braun gefärbten Rückstand in wenig absoluten Alkohols auf und fällte durch Zusatz von Aether das Chlorid wieder aus. Nach nochmaligem Lösen in Alkohol erhielt ich durch Fällern mittels Aether gelblich weisse, sehr hygroskopische Nadelchen. Dieselben löste ich in Wasser, säuerte die Lösung mit Salzsäure an und versetzte dieselbe mit Platinchlorid. Das gebildete Doppelsalz wurde durch Zusatz von Alkohol gefällt und nach dem Abfiltriren aus heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt. Es schied sich in rothgelben Octaëdern aus, welche bei 215° unter Zersetzung schmolzen.

0,5358 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1717 Pt = 32,04% Pt.

Gefunden:	Berechnet für	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right] ^2\text{PtCl}^4$
32,04%	32,02% Pt.	

Mithin hatte sich wiederum Trimethylallylammoniumplatinchlorid gebildet, es war also durch Behandeln des Trimethylmonojodpropylammoniumjodids mit alkoholischer Kalilauge Jodwasserstoff aus der Seitenkette abgespalten worden.

Einwirkung von Silbernitrat auf Trimethylmonojodpropylammoniumjodid bei längerem Kochen.

Nachdem es Baeyer²²⁾, S. Gabriel²³⁾ und Bode²⁴⁾ gelungen war, in Körpern von ähnlicher Zusammensetzung wie das Trimethylmonojodpropylammoniumjodid durch anhaltendes Kochen mit Silbernitrat Halogen in der Seitenkette zu eliminieren, bezüglich durch Hydroxyl zu substituieren, konnte ich erwarten, mit Hülfe dieser Reaction zu dem gesuchten Homologen des Cholins zu gelangen.

In dieser Absicht versetzte ich eine Lösung eines Moleküls Trimethylmonojodpropylammoniumjodid mit einem Molekül Silbernitratlösung, filtrirte vom ausgeschiedenen Jodsilber ab und fügte zum Filtrat ein zweites Molekül Silbernitrat. Die Lösung wurde nun unter möglichstem Abschluss des Lichts mehrere Tage lang gekocht, wobei sich reichliche Mengen Jodsilber ausschieden, welche von Zeit zu Zeit abfiltrirt wurden. Gleichzeitig nahm die ursprünglich neutrale Flüssigkeit eine saure Reaction an, herrührend von der entstandenen freien Salpetersäure. Als schliesslich selbst nach mehrstündigem Kochen eine weitere Abscheidung von Jodsilber nicht mehr stattfand, fügte ich

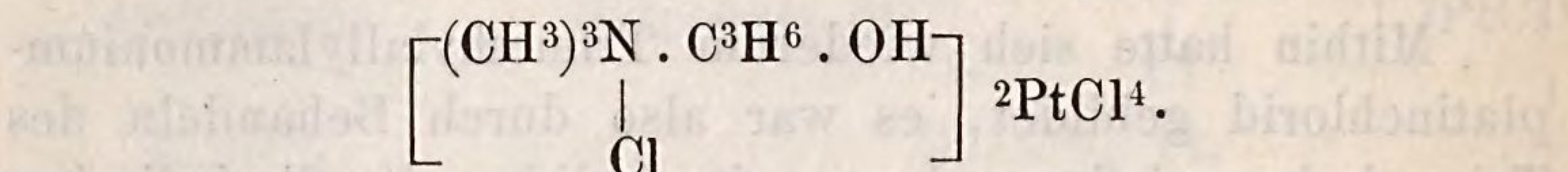
22) Ann. 140 p. 306.

23) Ber. 1888 p. 2666.

24) l. c. p. 131. u. a. a. O.

der Lösung etwas Salzsäure zu, um den geringen Ueberschuss von Silbernitrat in Gestalt von Chlorsilber zu entfernen. Aus der so erhaltenen Lösung stellte ich mir das Platin- und Golddoppelsalz her.

Trimethyloxypropylammoniumplatinchlorid.



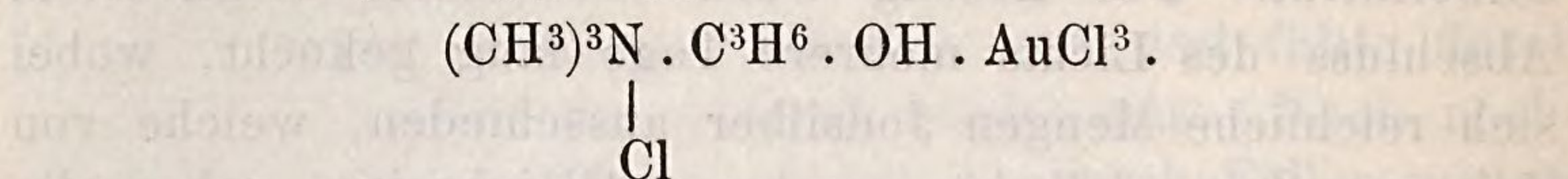
Ein Theil der mit Salzsäure versetzten Lösung, welche ich durch Kochen des Trimethylmonojodpropylammoniumjodids mit Silbernitrat erhalten hatte, wurde durch Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz übergeführt. Die erhaltene Verbindung wurde mit Alkohol ausgefällt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt.

Es sind gelbrothe, in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche in farnwedelartiger Gruppierung anschossen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 195°.

0,3379 des bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,1015 Pt = 30,03 %.

Gefunden:	Berechnet für	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{OH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right] {}^2\text{PtCl}^4$
30,03 %	30,22 %	Pt.

Trimethyloxypropylammoniumgoldchlorid.



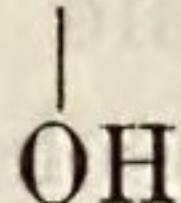
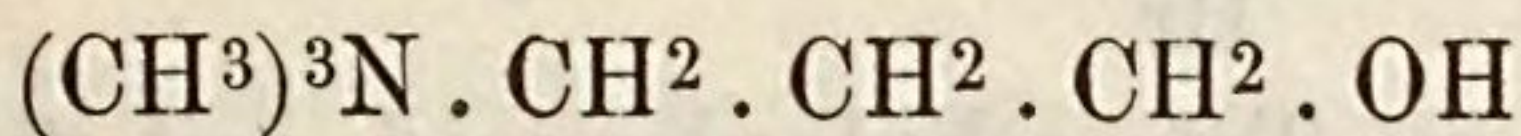
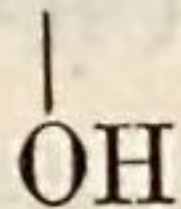
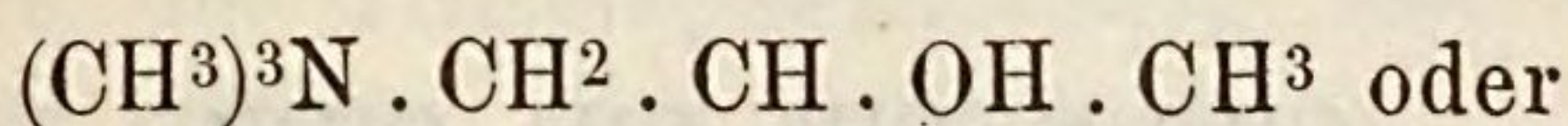
Den Rest der salzsauren Lösung benutzte ich zur Darstellung des Golddoppelsalzes. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich, wenngleich schwerer, als das Platinsalz. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt es, bevor es sich löst. Es krystallisirt in grossen goldgelben Blättchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 162°.

0,4320 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1864 Au = 43,14 %.

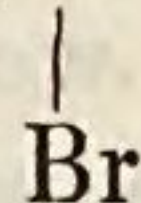
0,2612 desselben ergaben 0,1120 Au = 42,87%.
 0,3976 der Substanz lieferten 0,1698 Au = 42,70%.

Gefunden:	Berechnet für	$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_6 \cdot \text{OH} \cdot \text{AuCl}_3$.
43,14%; 42,87%;		$\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$
42,70%.		43,07% Au.

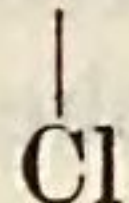
Den Beweis, ob dem erhaltenen Homocholin die Strukturformel



zukommt, ob mithin bei der Addition des Trimethylallyl-
 ammoniumjodids mit Jodwasserstoff das Jodatome in die β - oder
 γ -Stellung getreten war, versuchte ich in der Weise zu führen,
 dass ich mir als Vergleichsobjekt das von Weiss²⁵⁾ darge-
 stellte Homocholingoldchlorid bereitete. Letzterem muss,
 entsprechend seiner Bildung aus $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$,



die Formel $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{AuCl}_3$ zukommen.



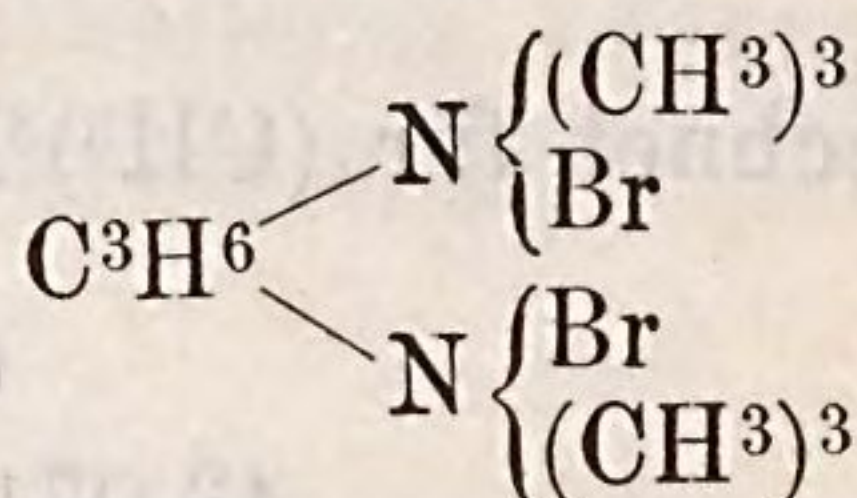
Erwies sich dieses Salz mit der von mir erhaltenen ana-
 logen Verbindung identisch, so musste sich im Trimethyl-
 monojodpropylammoniumjodid des Jod in der γ -Stellung,
 andernfalls in der β -Stellung befinden.

Bekanntlich vermag sich Trimethylamin mit Trime-
 thylenbromid in zwei Verhältnissen zu addiren. Roth²⁶⁾
 erhielt, als er Trimethylenbromid mit überschüssiger
 wässriger Trimethylaminlösung sechs Stunden auf 100°
 erhitzte, eine Verbindung, in welcher auf zwei Moleküle
 Base ein Molekül Bromid addirt ist. Er bezeichnete die-

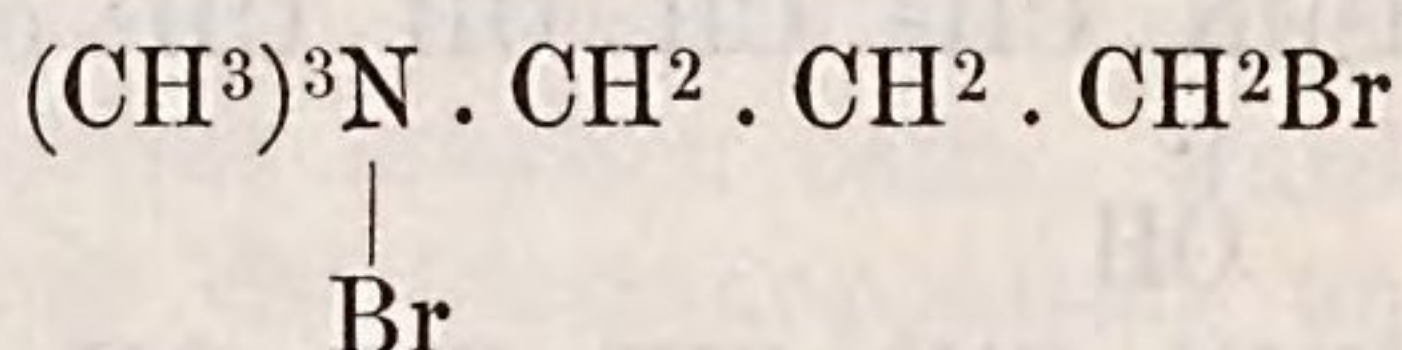
25) Zeitschr. für Naturw. p. 275.

26) Ber. 1881. I.

selbe als Hexamethyltrimethylendiaminbromür und stellte ihre Formel fest als



Dagegen gelang es Weiss²⁷⁾, Trimethylenbromid und Trimethylamin zu gleichen Molekülen zu vereinigen, analog dem von A. W. Hofmann dargestellten Trimethylamin-aethylenbromid. Weiss erhielt diesen Körper, welchem die Formel



zukommt, indem er Trimethylenbromid mit überschüssiger alkoholischer Trimethylaminlösung sechs Stunden lang auf 100° erhitzte. Bei einem zweiten Versuche erhielt er neben dem neuen Körper eine geringe Menge des von Roth beschriebenen Additionsproduktes, während er bei einem dritten Darstellungsversuche nur das letztere gewann. Bei diesem dritten Male hatte er jedoch nicht hintereinander sechs Stunden lang auf 100° erhitzt, sondern jedesmal nur etwa eine Stunde, worauf sich nach jedesmaligem Erkalten eine weisse Krystallmasse ausschied, welche dann immer von der Flüssigkeit getrennt wurde, bevor von Neuem erhitzt wurde. Auf Grund dieser Versuche sieht Weiss das ununterbrochene sechsstündige Erhitzen als Bedingung für die Bildung der Ammoniumverbindung, das unterbrochene Erhitzen aber als Bedingung für das Entstehen des Diamins an.

Ich wiederholte nun die Darstellung des Trimethyl- γ -monobrompropylammoniumbromids nach den Angaben von Weiss, indem ich in einer Druckflasche Trimethylenbromid mit überschüssiger 30%iger Trimethylaminlösung ohne Unterbrechung sechs Stunden lang auf 100° erhitzte. Ich erhielt nach dem Erkalten eine vollkommen klare Lösung, welche beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine fast

27) l. c p. 269. ff.

farblose, ziemlich luftbeständige Salzmasse hinterliess. In kaltem absolutem Alkohol war dieselbe nur sehr wenig löslich. Es hatte sich also anscheinend der Roth'sche Körper gebildet. Eine nochmalige Wiederholung des Versuches ergab das gleiche Resultat. Es reichen mithin die von Weiss angegebenen Cautelen nicht hin, um mit Sicherheit zu dem Trimethyl γ -monobrompropylammoniumbromid zu gelangen. Ich versuchte nun, diese Bedingungen festzustellen, indem ich den Additionsversuch unter Anwendung verschiedener Verhältnisse der Componenten, verschiedener Concentration der Trimethylaminlösung und verschiedener Temperaturen variirte. Ich wandte an:

A. Trimethylamin im Ueberschuss.

a) Trimethylaminlösung 30%.

α) bei gewöhnlicher Temperatur.

β) bei 50°.

γ) bei 100°.

b) Trimethylaminlösung 20%.

α) bei gewöhnlicher Temperatur.

β) bei 50°.

γ) bei 100°.

c) Trimethylaminlösung 10%.

α) bei gewöhnlicher Temperatur.

β) bei 50°.

γ) bei 100°.

B. Trimethylenbromid im Ueberschuss.

a) Trimethylaminlösung 30%.

α) bei gewöhnlicher Temperatur.

β) bei 100°.

b) Trimethylaminlösung 10%.

α) bei gewöhnlicher Temperatur.

β) bei 100°.

C. Endlich wurde noch Hexamethyltrimethylen-diaminbromür mit überschüssigem Trimethylenbromid im zugeschmolzenen Glasrohr sechs Stunden auf 150—160° erhitzt. In allen Fällen erhielt ich beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen festen, krystallinischen Rückstand. Alle diese

Rückstände wurden mit kaltem absolutem Alkohol behandelt. Hierbei blieb eine weisse Krystallmasse ungelöst, welche ich mit dem Rothschen Körper identificiren konnte.

Aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt, stellte dasselbe weisse, wohlausgebildete, nadelförmige Krystalle dar, welche bei dem Siedepunkt der Schwefelsäure noch nicht schmolzen.

0,1497 der bei 100° getrockneten Krystalle erforderten zur Titration 9,3 CC $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung = 0,0744 Br = 49,69 % Br.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CH}^3)^6\text{C}^3\text{H}^6\text{N}^2\text{Br}^2$
49,69 %	50 % Br.

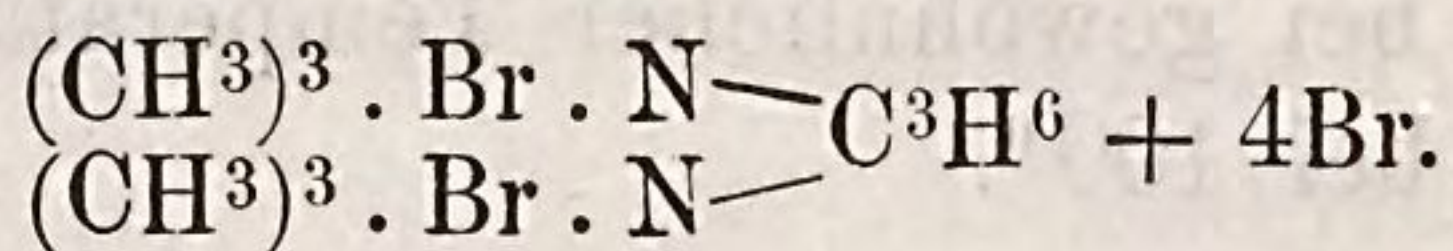
Durch Behandeln mit Chlorsilber werden in dem Hexamethyltrimethyldiaminbromür beide Bromatome gegen Chlor vertauscht. Das in dieser Weise hergestellte Chlorid wurde durch Zusatz von Salzsäure und Goldchlorid in das Gold-doppelsalz verwandelt. Nach dem Umkrystallisiren aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser stellte dasselbe goldgelbe Nadelchen dar, welche bei 245° schmolzen und in kaltem Wasser wenig löslich sind.

0,2712 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1256 Au = 46,31 %.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CH}^3)^6 \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{N}^2\text{Cl}^2(\text{AuCl}^3)^2$
46,31.	46,97 % Au.

Das Hexamethyltrimethyldiaminbromür vermag mit Brom ein ziemlich beständiges Perbromid zu liefern.

Hexamethyltrimethyldiaminbromür-perbromid.



Zur weiteren Charakterisirung des Rothschen Körpers stellte ich mir obiges Perbromid her, indem ich eine alkoholische Lösung des Bromürs mit einem Ueberschuss alkoholischer Bromlösung versetzte. Als bald schieden sich reichliche Mengen feiner, zimmetbrauner Nadelchen ab. Durch

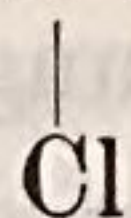
Behandeln mit Wasser sowie mit siedendem Alkohol werden dieselben unter Abspaltung von Brom zersetzt.

Lufttrocken schmilzt die Verbindung bei 163° zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche sich gegen 200° zersetzt. 0,2826 des lufttrockenen Salzes löste ich in einer Stöpselflasche in Alkohol, fügte alkoholische Jodkaliumlösung hinzu und titrirte das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ N. Natriumthiosulfat. Es wurden verbraucht 17,8 CC = 0,1424 Br = 50,38% Br. 0,1631 der Substanz lieferten, mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf $160-170^{\circ}$ erhitzt 0,2892 AgBr = 0,1230 Br = 75,41%

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CH}_3)_6\text{C}^3\text{H}^6\text{N}^2\text{Br}^2 + 4\text{Br}$
Addirtes Br: 50,38%	50% Br.
Gesammt Br: 75,41%	75% Br.

Die alkoholischen Auszüge von der Darstellung des Rothschen Körpers (vergl. S. 44) wurden zur Gewinnung des etwa gebildeten Weisschen Additionsproduktes vereinigt und eingedampft. Es blieb ein bräunlicher Syrup zurück, welcher bei längerem Stehen über Schwefelsäure vollkommen fest wurde. Die Masse war in kaltem absolutem Alkohol grösstentheils leicht löslich. Durch mehrmaliges Ausziehen mit absolutem Alkohol und Verdunstenlassen gelang es, noch geringe Mengen des Rothschen Körpers aus dem Produkt abzuscheiden. Schliesslich verblieb ein Rückstand, welcher zwar über Schwefelsäure vollkommen erstarrte, sich jedoch in kaltem absolutem Alkohol mit Leichtigkeit klar auflöste. Ich vermuthete, dass der vorliegende Körper das von Weiss beschriebene Trimethyl γ -monobrompropylammoniumbromid sei. Um diese Annahme festzustellen, führte ich einen Theil dieses Rückstandes durch Behandeln mit Chlorsilber in das Chlorid über und stellte mir durch Zusatz von Salzsäure und Goldchlorid das Golddoppelsalz her. Nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser stellte dasselbe röthlich gelbe Nadelchen dar. 0,1678 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,0690 Au = 41,12%.

Der erwartete Körper $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{Br} \cdot \text{AuCl}^3$ enthält



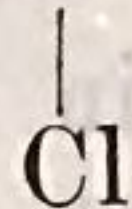
37,84% Au, das Goldsalz des Roth'schen Körpers $(\text{CH}^3)^6\text{C}^3\text{H}^6\text{N}^2\text{Cl}^2(\text{AuCl}^3)^2$ besitzt einen Goldgehalt von 46,97%. Es lag mithin anscheinend ein Gemisch dieser beiden Goldsalze vor. Zur Trennung löste ich den Rest des Bromids wieder in absolutem Alkohol auf und versetzte die Lösung mit Aether bis zur bleibenden Trübung. Nach einiger Zeit schieden sich weisse Krystalle ab. Ein nochmaliger Aetherzusatz rief eine zweite Krystallisation hervor. Als ich zu der Lösung eine dritte Aethermenge zufügte, schied sich eine ölige Masse aus. Die ätherweingeistige Lösung wurde nun verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Behandeln mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt. Aus der Lösung des Chlorids erhielt ich auf Zusatz von Salzsäure und Goldchlorid einen citronengelben Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus Salzsäure enthaltendem Wasser ein schwerlösliches Goldsalz lieferte, welches nach abermaligem Umkrystallisiren in goldgelben Nadeln anschoss. Dasselbe schmolz bei 245°.

0,5258 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0,2438 Au = 46,17% Au. Dies Salz war mithin als Hexamethyltrimethylendiamingoldchlorid anzusprechen.

Aus den Mutterlaugen gelang es durch wiederholtes Umkrystallisiren, ein in gelbrothen Blättchen krystallisirendes Goldsalz zu erzielen, welches viel leichter löslich ist als die entsprechende Verbindung des Roth'schen Körpers. Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt bei 173—174°.

0,4194 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1624 Au = 38,72%.

Gefunden: Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{Br} \cdot \text{AuCl}^3$



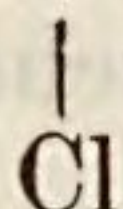
38,72%.

37,84% Au.

Es scheint also dieser Körper im Wesentlichen das Goldsalz des Trimethyl- γ -monobrompropylammoniumbromids zu sein, vielleicht noch verunreinigt mit einer geringen

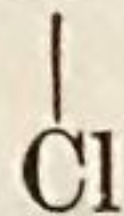
Menge des Roth'schen Goldsalzes. Diese Verunreinigung liess sich jedoch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht beseitigen.

Nach den Angaben von Weiss entsteht aus dem Trimethyl- γ -monobrompropylammoniumbromid durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd eine Base, welche mit Salzsäure übersättigt auf Zusatz von Goldchlorid ein Goldsalz der Formel $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{Cl} \cdot \text{AuCl}^3$ liefert. Das analoge



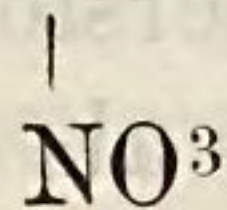
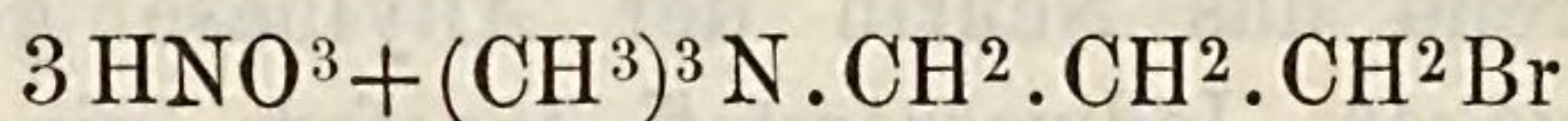
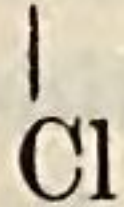
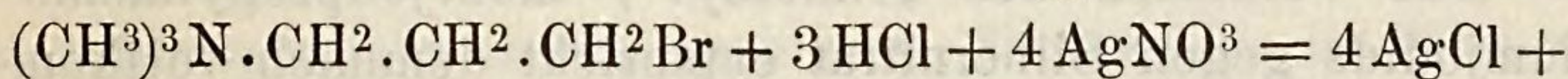
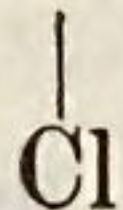
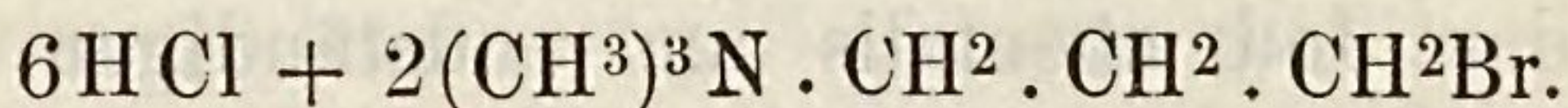
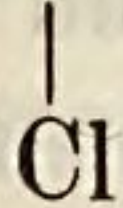
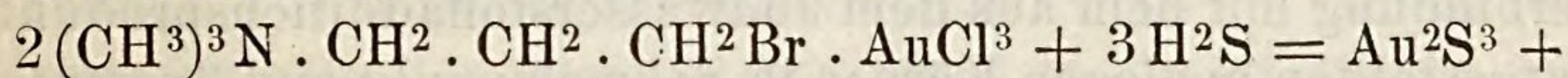
Platinsalz bestätigt diese Zusammensetzung.

Dagegen erhielt Weiss aus dem Trimethyl γ -monobrompropylammoniumchlorid, hergestellt durch Zersetzen des entsprechenden Goldsalzes mittels Schwefelwasserstoff, durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd γ -Homocholin, indem das daraus dargestellte Goldsalz der Formel $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH}^2 \cdot$



$\text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{OH} \cdot \text{AuCl}^3$ entsprach.

Ich versuchte die Darstellung des γ -Homocholins durch Kochen des Trimethyl γ -monobrompropylammoniumbromids mit Silbernitrat auszuführen. Zu diesem Zwecke zerlegte ich eine gewogene Menge des Weiss'schen Goldsalzes mit Schwefelwasserstoff, verjagte den Ueberschuss des letzteren durch Erwärmen und fällte die freie Salzsäure und das am Stickstoff stehende Chlor durch Zusatz von vier Molekülen Silbernitrat aus:



Zu dem Filtrat fügte ich ein weiteres Molekül Silbernitrat und kochte die Lösung unter möglichstem Abschluss

des Lichts und häufigem Abfiltriren, bis bei weiterem Kochen eine Abscheidung von Bromsilber nicht mehr eintrat. Hierzu war ein etwa achttägiges Kochen erforderlich. Nun wurde mit Salzsäure versetzt, die geringe Menge Chlorsilber abfiltrirt, welche dadurch ausschied, und das Filtrat durch Zusatz von Goldchlorid in das Golddoppelsalz verwandelt.

Dasselbe war in Wasser ziemlich leicht löslich. Umkrystallisirt stellte es goldgelbe Blättchen dar, welche bei 164° schmolzen.

0,1296 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0560 Au
 $= 43,21\%$ Au.

0,2574 derselben Substanz lieferten 0,1112 Au $= 43,20\%$.

Gefunden: Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6 \cdot \text{OH} \text{AuCl}^3$
|
Cl

43,20%; 43,21%.

43,07% Au.

Es hatte sich somit nach der Gleichung
 $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2\text{Br} + \text{AgNO}^3 + \text{H}^2\text{O} = \text{AgBr} + \text{HNO}^3 +$
|
NO³

$(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{OH}$
|
NO³

ein γ -Homocholinsalz erzielen lassen, dessen Golddoppelverbindung mit dem aus dem Jodwasserstoffadditionsprodukt dargestellten analogen Körper in Schmelzpunkt und äusseren Eigenschaften übereinstimmt. Es muss in letzterem mithin das Jod ebenfalls am endständigen Kohlenstoffatom der Seitenkette stehen.

Das Verhalten des Trimethyl- γ -monojodpropylammoniumjodids gegen Silbernitrat entspricht demnach vollkommen dem Verhalten des Trimethylaminäthylenjodids, während das Neurin der Allylbase gegenüber im Verhalten gegen Jodwasserstoff insofern eine bemerkenswerte Abweichung zeigt, als ersteres zu Trimethylaminäthylidenjodid wird, wogegen der Abkömmling des Trimethylallylammoniumjodids in der γ -Stellung jodirt erscheint.

Da sich Trimethylamin mit Aethylenchlorhydrin direct zu salzsaurem Cholin vereinigt, so hoffte ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Trimethylenchlorhydrin ebenfalls zu dem salzsauren Homocholin gelangen zu können, um so ein weiteres Vergleichsobject zu erzielen. Zur Darstellung des Trimethylenchlorhydrins ging ich aus von dem Trimethylenbromid, indem ich dasselbe nach den Angaben von Zander²⁸⁾ in Trimethylenglykol überführte. Das Trimethylenbromid wurde mit einer äquivalenten Menge Kaliumkarbonat am Rückflusskühler gekocht, bis fast alles in Lösung gegangen war. Die Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Erkalten schieden sich Krystalle von Bromkalium aus. Aus der Mutterlauge wurde das noch in Lösung befindliche Bromkalium durch Versetzen mit absolutem Alkohol gefällt. Von der alkoholischen Lösung destillirte ich den Alkohol ab und fraktionirte den Rückstand.

Das bei 216° übergehende Trimethylenglykol wurde behufs der Ueberführung in das Chlorhydrin mit reinem, trockenem Salzsäuregas gesättigt und darauf im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Es bildete sich hierbei neben dem bei 119° siedenden Trimethylenchlorid das Trimethylenchlorhydrin, welches bei 160° übergeht. Das Gemisch wurde fraktionirt. Hierbei verblieb ein öliger Rückstand im Fraktionskolben, der selbst bei 280° noch nicht überdestillirte. Vielleicht stellte derselbe Polymerisationsprodukte dar, welche in Folge des Erhitzens mit der noch vorhandenen freien Salzsäure entstanden waren.

Das erhaltene Trimethylenchlorhydrin wurde mit überschüssiger alkoholischer Trimethylaminlösung in einer Druckflasche sechs Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellte nach dem Eindampfen im Wasserbade einen gelblich gefärbten Syrup dar, welcher beim Stehen über Schwefelsäure zu einer sehr hygroskopischen Krystallmasse erstarrte.

Dieselbe wurde mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und mit Goldchlorid versetzt.

28) Zander, Ann. 214 pag. 178.

Es schied sich sofort ein feinpulveriger, citronengelber Niederschlag ab, welcher nach dem Umkrystallisiren aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser in Form von Nadelchen erhalten wurde, welche bei 234° schmolzen und nach dem Trocknen bei 100° aus 0,3132 Substanz 0,1536 Au = 49,04 % lieferten, mithin aus Trimethylamingoldchlorid bestanden. Das Filtrat von obigem Niederschlage lieferte beim Eindampfen blättchenförmige Krystalle, welche aus salzsaurem Wasser umkrystallisirt wurden. Sie resultirten so in Form von kleinen rothgelben Täfelchen, welche bei 180° schmolzen.

0,5534 der bei 100° getrockneten Krystalle lieferten 0,2361 Au = 42,66 % Au.

Gefunden:	Berechnet für	$(\text{CH}_3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_6 \cdot \text{OH} \cdot \text{AuCl}^3$
42,66 %		$\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$
		43,07 % Au.

Wodurch der Unterschied dieses und des aus dem Weiss'schen Körper dargestellten Homocholingoldchlorids bedingt wird, werde ich durch ein späteres Studium festzustellen suchen.

Verhalten von Trimethylallylammoniumbromid gegen Bromwasserstoff.

Um in ähnlicher Weise, wie es mir mittels Jodwasserstoff bei dem Jodid gelungen war, die doppelte Bindung der Seitenkette des Trimethylallylammoniumbromids durch Bromwasserstoff zu lösen und so zu einem Trimethylmonobrompropylammoniumbromid $(\text{CH}_3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_6\text{Br}$ zu gelangen,



verfuhr ich folgendermassen. Trimethylallylammoniumbromid wurde in starker wässriger Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung durch Einleiten von gasförmigem Bromwasserstoff unter Abkühlung völlig gesättigt. Die Mischung wurde darauf in einer Druckflasche sechs Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten entwichen aus

der geöffneten Flasche dicke Nebel von Bromwasserstoff. Die im Wasserbade eingedampfte Lösung hinterliess einen blassbräunlichen Syrup, welcher bei längerem Stehen über Aetzkalk zu einer bräunlichen Krystallmasse erstarrte. Die wässrige Lösung dieser Krystalle wurde durch Behandeln mit überschüssigem Chlorsilber in das Chlorid übergeführt, dieses mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt und das erhaltene Platinsalz aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. In Krystallform, Farbe, Löslichkeitsverhältnissen, Schmelzpunkt und Plattingehalt stimmte dasselbe mit Trimethylallylammoniumplatinchlorid überein. Es hatte somit unter obigen Bedingungen eine Addition von Bromwasserstoff nicht stattgefunden. Wohl aber liess sich dieselbe erzielen, als ich die mit Bromwasserstoff gesättigte Lösung des Trimethylallylammoniumbromids im zugeschmolzenen Rohre sechs Stunden lang auf 160—170° erhitzte. Das Reaktionsprodukt lieferte beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine schwach bräunliche, krystallinische Masse. Dieselbe war in Alkohol leicht löslich. Durch Aether wurde das Salz aus der alkoholischen Lösung in Form feiner Nadelchen gefällt, welche jedoch selbst durch mehrfaches Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mittels Aether nicht ganz farblos erhalten werden konnten. Da das Salz sehr hygroskopisch war, wurde eine Brombestimmung davon nicht ausgeführt. In Wasser gelöst, wurde dasselbe durch Behandeln mit überschüssigem Chlorsilber in das Chlorid umgesetzt. Darauf fügte ich Salzsäure und Platinchlorid zu der Lösung. Das erhaltene Platinsalz stellte nach mehrfachem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser schön ausgebildete gelbbraune Täfelchen dar, untermischt mit kleinen oktaëdrischen Krystallen. Ich versuchte vergeblich, die beiden Krystallarten durch Umkrystallisiren zu trennen. Ebenso wenig führte ein mechanisches Auslesen zum Ziele. Dementsprechend waren auch die Resultate der Analysen nicht befriedigend.

Nach dem Trocknen bei 100° lieferten

0,4230 Substanz 0,1105 Pt = 26,12%

0,2622 Substanz 0,0692 Pt = 26,35%

0,2220 Substanz 0,0580 Pt = 26,12%

Gefunden:	Berechnet für	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{Br} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_2 \text{Pt Cl}^4$
26,12%; 26,35%;		
26,12%.		25,27% Pt.

Das in analoger Weise dargestellte Goldsalz krystallisiert aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser in braunrothen Blättchen und schmilzt bei 177°. In kaltem Wasser ist es nur sehr wenig löslich, leichter in heissem. Auch bei diesem Salze wurde der Goldgehalt etwas zu hoch gefunden. Nach dem Trocknen bei 100° lieferten

0,4026 Substanz 0,1564 Au = 38,84% Au.

0,2256 Substanz 0,0875 Au = 38,78% Au.

0,2012 Substanz 0,0772 Au = 38,33% Au.

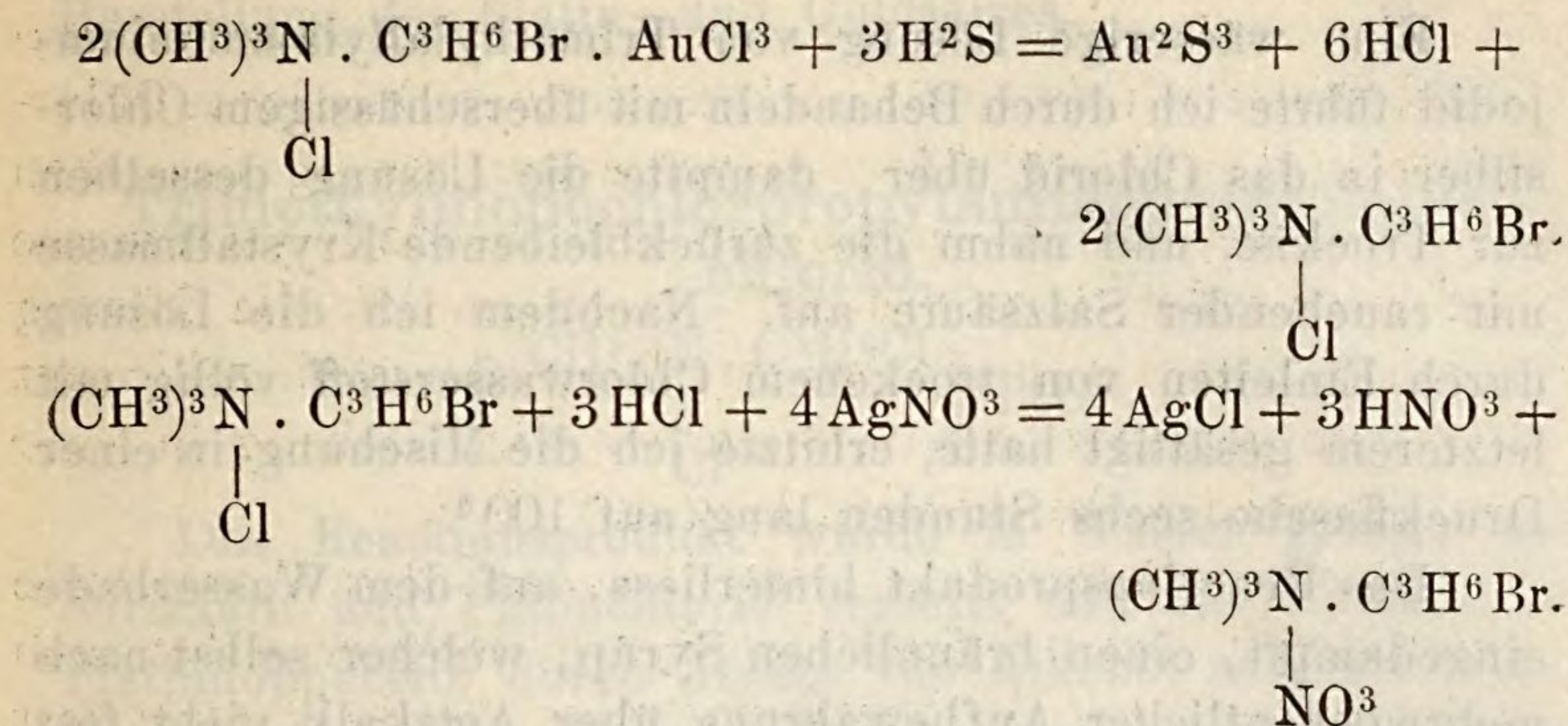
Gefunden:	Berechnet für	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{Br} \cdot \text{Au Cl}^3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
38,84%; 38,78%;		
38,33%.		37,81% Au.

Es gelingt mithin offenbar, die doppelte Bindung des Trimethylallylammoniumbromids durch Addition von Bromwasserstoff zu lösen. Jedoch habe ich auf dem angegebenen Wege das dabei entstehende Trimethylmonobrompropylammoniumbromid noch nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten.

Einwirkung von Silbernitrat beim Kochen auf Trimethylmonobrompropylammoniumchlorid.

Um zu entscheiden, ob bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an das Trimethylallylammoniumbromid das Brom in die β - oder γ -Stellung getreten ist, versuchte ich, in ähnlicher Weise, wie es mir bei dem Trimethyl- γ -monojodpropylammoniumjodid gelungen ist, durch längeres Kochen mit Silbernitrat das entsprechende Homocholin darzustellen. Zu diesem Zwecke löste ich eine gewogene Menge des Goldsalzes in Wasser, entfernte das Gold durch Schwefelwasserstoff und fügte, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs, eine berechnete Menge Silbernitrat

hinzu, um das am Stickstoff stehende Chlor sowie den freien Chlorwasserstoff auszufällen.



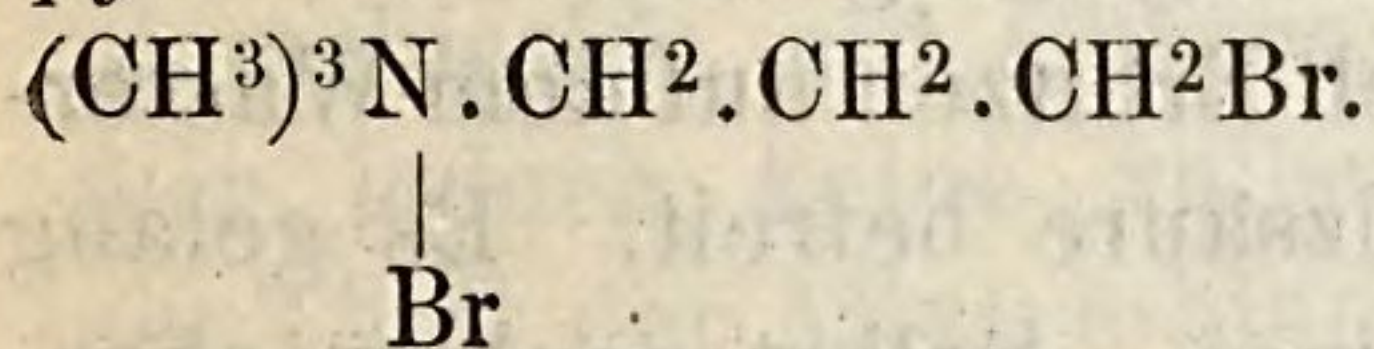
Die vom Chlorsilber abfiltrirte salpetersauere Lösung des Nitrats wurde abermals mit einer äquivalenten Menge Silbernitrat versetzt und unter häufigem Abfiltriren mehrere Tage gekocht, bis kein Bromsilber mehr abgeschieden wurde. Das Ende dieser Operation war weit schwieriger zu erreichen, als bei dem Jodwasserstoffadditionsprodukt. Der geringe Ueberschuss an Silber wurde nun mittels Salzsäure entfernt und die erhaltene Lösung durch Zusatz von Goldchlorid in das Goldsalz verwandelt. Letzteres wurde nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser, in grossen, in Wasser ziemlich leicht löslichen, goldgelben Tafeln erhalten, welche bei 163° schmolzen. 0,2574 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0,1102 Au = 42,81% Au.

Gefunden: Berechnet für $(\text{CH}^3)^3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{OH} \cdot \text{AuCl}^3$

42,81%.

43,07% Au.

Das erhaltene Homocholingoldchlorid war also mit dem aus dem Jodwasserstoffadditionsprodukt erhaltenen analogen Salze identisch; mithin muss das Trimethylmonobrompropylammoniumbromid ebenfalls in der γ -Stellung bromirt sein:



Verhalten des Trimethylallylammoniumchlorids gegen Chlorwasserstoff.

Eine wässrige Lösung von Trimethylallylammoniumjodid führte ich durch Behandeln mit überschüssigem Chlorsilber in das Chlorid über, dampfte die Lösung desselben zur Trockne, und nahm die zurückbleibende Krystallmasse mit rauchender Salzsäure auf. Nachdem ich die Lösung durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff völlig mit letzterem gesättigt hatte, erhitzte ich die Mischung in einer Druckflasche sechs Stunden lang auf 100°.

Das Reaktionsprodukt hinterliess, auf dem Wasserbade eingedampft, einen bräunlichen Syrup, welcher selbst nach mehrwöchentlicher Aufbewahrung über Aetzkalk nicht fest wurde. Einen Theil desselben löste ich in Wasser, säuerte die Lösung mit Salzsäure an und fügte Platinchlorid hinzu. Das erhaltene Platindoppelsalz erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser als Trimethylallylammoniumplatinchlorid.

0,3316 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1048 Pt
= 31,60%.

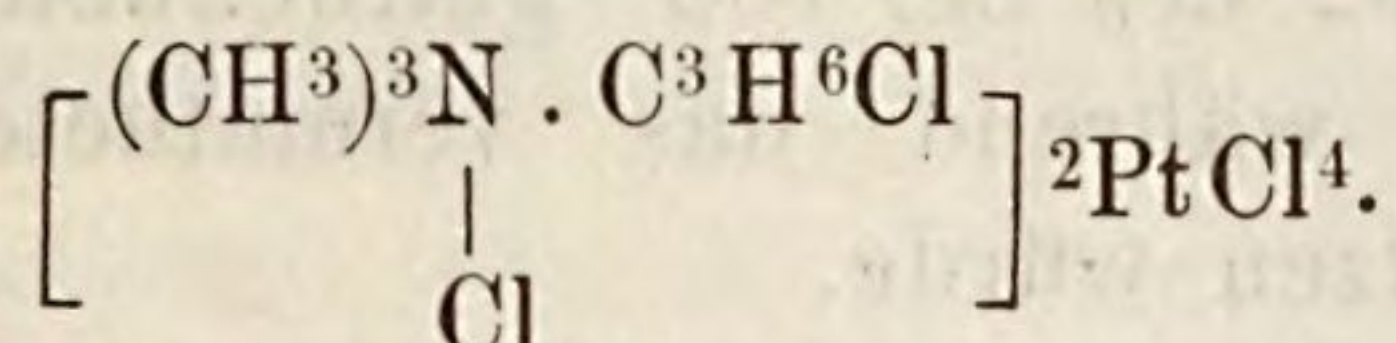
Gefunden:	Berechnet für	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]^2 \text{PtCl}^4$
31,60%	32,02% Pt.	

Es hatte mithin unter obigen Bedingungen eine Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Trimethylallylammoniumchlorid nicht stattgefunden.

Ich versuchte daher, ob in ähnlicher Weise, wie bei der Einwirkung des Bromwasserstoffs auf das entsprechende Bromid, bei höherer Temperatur eine Lösung der doppelten Bindung der Allylgruppe mittels Chlorwasserstoff erzielt werden könnte. Zu diesem Zwecke schmolz ich eine wie oben hergestellte, mit Chlorwasserstoff völlig gesättigte Lösung von Trimethylallylammoniumchlorid in ein Glasrohr ein und erhitzte dasselbe einen Tag lang auf 160—170°. Das Reaktionsprodukt wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade von der überschüssigen Salzsäure befreit. Es gelang mir nicht, dasselbe zu krystallisiren. Selbst nach wochen-

langer Aufbewahrung über Aetzkalk stellte es einen bräunlichen Syrup dar. Deshalb verwandte ich dasselbe zur Herstellung des Platin- und Goldsalzes.

Trimethylmonochlorpropylammoniumplatinchlorid.



Das Reactionsprodukt wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt und das entstandene Platindoppelsalz durch Zusatz von Alkohol ausgeschieden. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser erhielt ich kleine, dunkelbraunrothe, federbartartig gruppirte Krystalle, welche bei 238° schmolzen. In Wasser ist dies Salz etwas schwerer löslich, als das Trimethylallylammoniumplatinchlorid. Nach dem Trocknen bei 100° lieferten 0,2840 des Salzes 0,0814 Pt = 28,66%.

0,1763 Substanz ergaben 0,0511 Pt = 28,98%.

Gefunden:	Berechnet für	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]^2 \text{PtCl}^4$
28,66%; 28,98%.	28,58% Pt.	

Aus den Mutterlaugen erhielt ich die rothgelben Octaëder des Trimethylallylammoniumplatinchlorids:

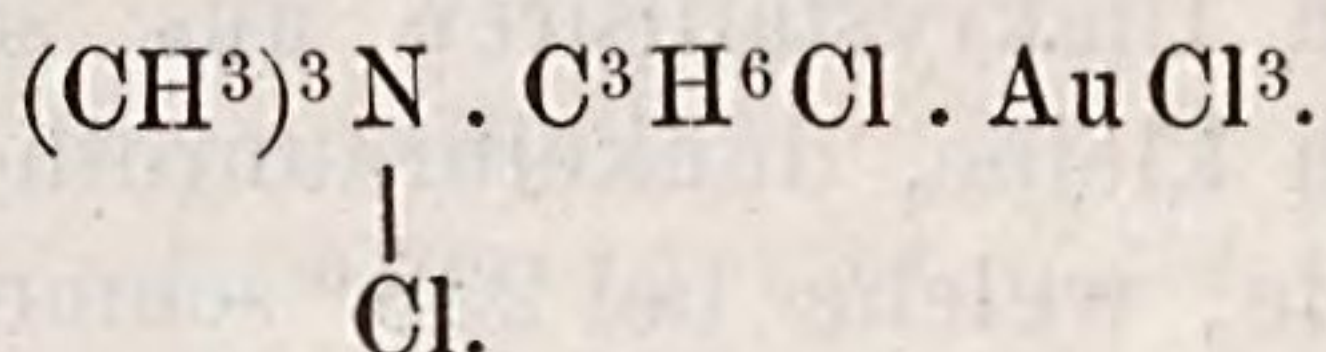
0,1857 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,0576 Pt = 31,01%.

Gefunden:	Berechnet für	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]^2 \text{PtCl}^4$
31,01%.	31,02%.	

Es hatte somit unter dem Einflusse der höheren Temperatur sich ein Additionsprodukt des Trimethylallylammoniumchlorids mit Chlorwasserstoff gebildet. Die Addition war jedoch keine vollständige gewesen, sondern es war ein Theil der Allylverbindung unverändert geblieben.

Die letzten Mutterlaugen schieden beim freiwilligen Verdunsten über Aetzkalk geringe Mengen blättchenförmiger Krystalle aus. Ich vermuthete, in diesem Platinsalz, welches bei 214° schmolz, ein Isomeres des oben beschriebenen Trimethylmonochlorpropylammoniumplatinchlorids vor mir zu haben. Eine davon ausgeführte Analyse lieferte jedoch aus 0,2292 des bei 100° getrockneten Salzes 0,0890 Pt = 38,83 % während das vermuthete Isomere nur 28,58 % Pt besitzen würde.

Trimethylmonochlorpropylammoniumgoldchlorid.



Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung des Chlorids lieferte auf Zusatz von Goldchlorid einen citronengelben Niederschlag. Derselbe wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, und stellte nun goldglänzende Blättchen dar. Jedoch gelang es durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht, das Salz rein zu erhalten. Vermuthlich war demselben etwas Trimethylallylammoniumgoldchlorid beigemischt, denn es lieferten 0,2550 des bei 100° getrockneten Salzes 0,1121 Au = 43,96 %.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{Cl} \cdot \text{AuCl}^3$
	$\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$
43,96 %.	41,35 % Au.

Ich fällte daher aus einem Theil des entsprechenden, durch Umkrystallisiren gereinigten Platinsalzes das Platin durch Schwefelwasserstoff aus, und benutzte die so erhaltene Lösung zur Herstellung des Goldsalzes. Nach dem Umkrystallisiren stellte dasselbe goldglänzende Blättchen dar, welche bei 185° schmolzen. Es ist in heissem Wasser leicht, schwierig in kaltem Wasser löslich.

0,2982 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1229 Au = 41,21 %.

Gefunden: Berechnet für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^6\text{Cl} \cdot \text{AuCl}^3$

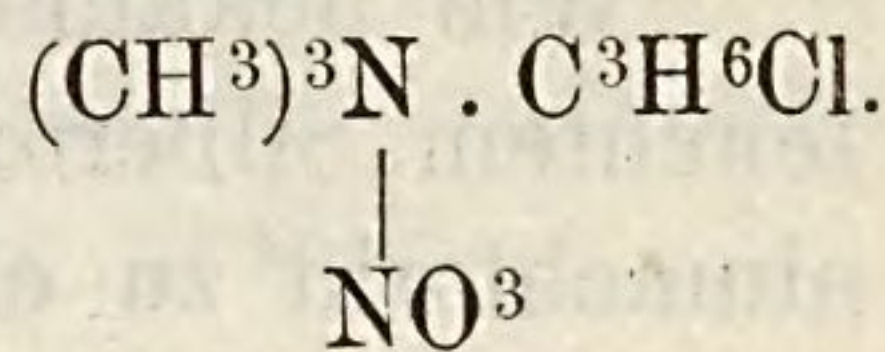
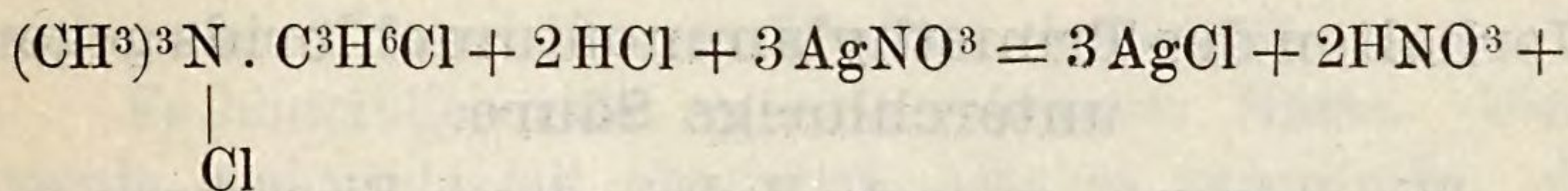
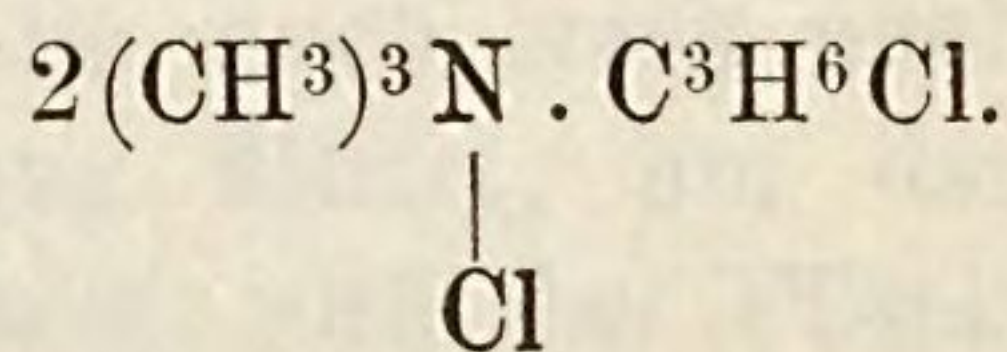
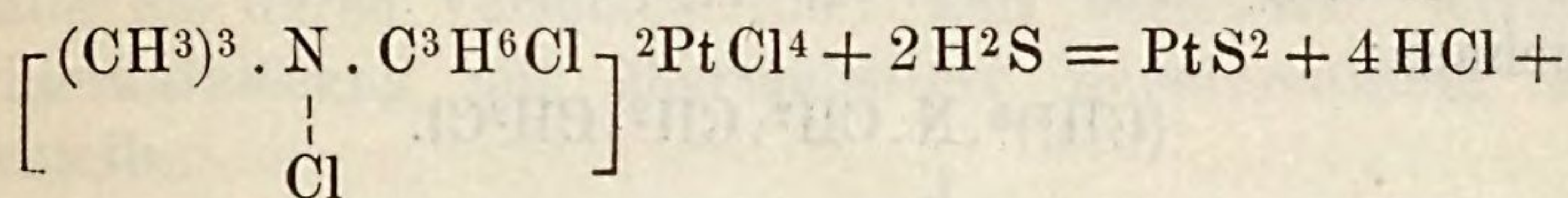
41,21 %.

41,35 %

Cl

Einwirkung von Silbernitrat auf Trimethylmonochlorpropylammoniumchlorid beim Kochen.

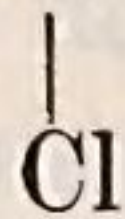
Zur Feststellung, ob das Trimethylmonochlorpropylammoniumchlorid in der β - oder γ -Stellung chlorirt war, verfuhr ich in analoger Weise, wie bei dem Jodwasserstoff- und Bromwasserstoff-Additionsprodukt. Ich löste das Platinsalz in Wasser, fällte das Platin mittels Schwefelwasserstoff aus und versetzte das vom Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs befreite Filtrat mit einer berechneten Menge Silbernitrat.



Die so erhaltene salpetersaure Lösung des Nitrats filtrirte ich vom ausgeschiedenen Chlorsilber ab, fügte ein gleiches Molekül Silbernitrat hinzu und kochte, bis kein Chlorsilber mehr abgeschieden wurde. Dieser Punkt war schon nach zweitägigem Kochen erreicht. Ich fällte nun den kleinen Silberüberschuss durch Zusatz von Salzsäure aus und fügte zum Filtrat Goldchlorid. Das aus Salzsäure enthaltendem Wasser umkrystallisirte Doppelsalz erwies sich wiederum als identisch mit γ -Homocholingoldchlorid, indem es in goldgelben Tafeln krystallisirte, welche bei 163—164° schmolzen und in Wasser ziemlich leicht löslich waren.

0,2568 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1102 Au
= 42,91 % Au.

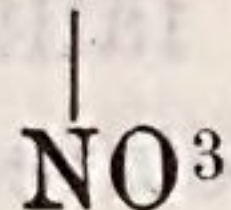
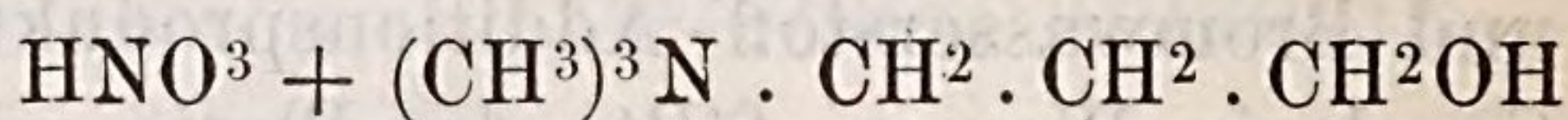
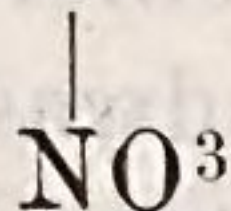
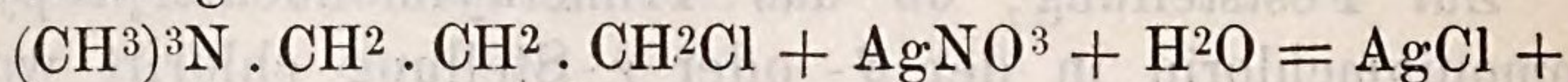
Gefunden: Berechnet für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_6\text{OH} \cdot \text{AuCl}_3$



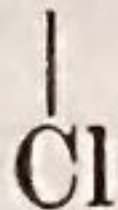
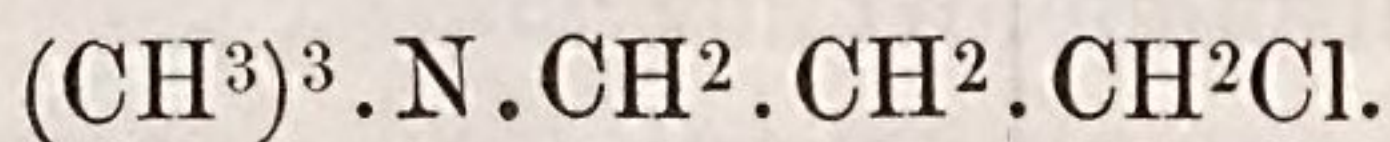
42,91 %.

43,07% Au.

Die Einwirkung des Silbernitrats ist folglich durch die Gleichung:



zu illustrieren, und das Chlorwasserstoffadditionsprodukt ist als Trimethyl- γ -monochlorpropylammoniumchlorid zu bezeichnen:

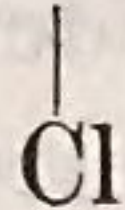


Verhalten des Trimethylammoniumchlorids gegen unterchlorige Säure.

Wie bekannt, gelangte Bode¹⁾ durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid zu einem Oxycholin $(\text{CH}^3)^3\text{N}.\text{CH}.\text{OH}.\text{CH}^2\text{OH}$,

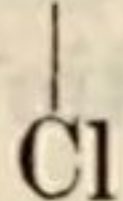


also zu einem Isomeren des Muskarins. Auf demselben Wege versuchte ich ein Homologes des Oxycholins darzustellen und studirte deshalb die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Trimethylallylammoniumchlorid. Indem die doppelte Bindung der Allylgruppe dieses letzteren Chlorids durch Anlagerung von unterchloriger Säure gelöst wurde, mussten Körper der Formel $(\text{CH}^3)^3\text{N}.\text{CH}^2.\text{CHCl}.\text{CH}^2\text{OH}$



1) J. Bode, l. c. p. 175.

oder $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2\text{OH} \cdot \text{CH}^2\text{Cl}$ entstehen.



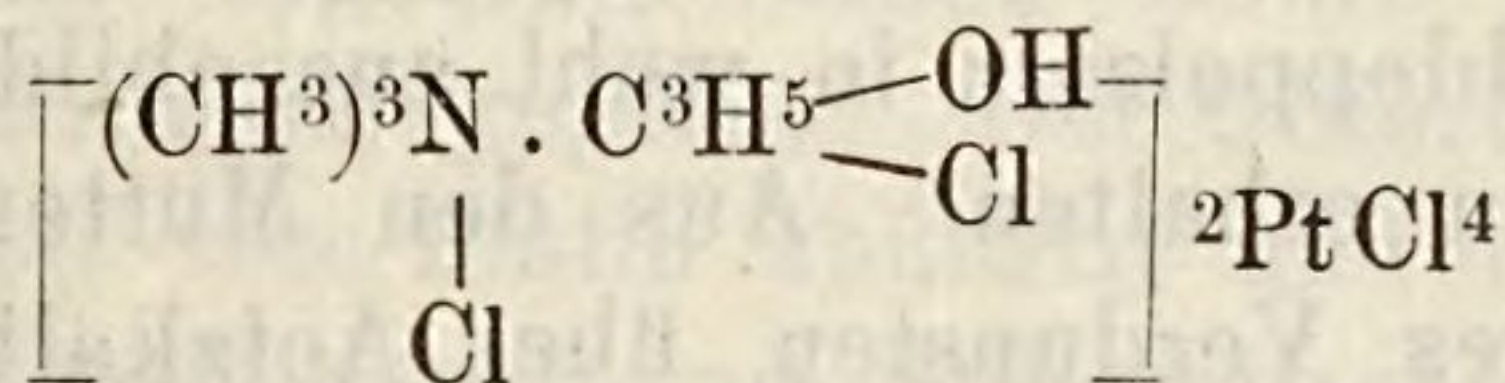
Beide Körper wären als Trimethylmonochloroxypropylammoniumchloride zu bezeichnen. Gelang es, durch Einwirkung von Silberoxyd oder auf anderem Wege an Stelle des Chloratoms der Seitenkette Hydroxyl einzuführen, so war damit die Synthese des gesuchten Homoïsomuskarins ausgeführt, und zwar mussten beide Trimethylmonochloroxypropylammoniumchloride dasselbe Homooxycholin liefern.

Zur Darstellung des Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorids versetzte ich eine wässerige Lösung des Trimethylallylammoniumchlorids mit einer überschüssigen Menge einer wässerigen Lösung von unterchloriger Säure. Die Mischung liess ich, vor Licht geschützt, zwei Tage lang in der Kälte stehen. Die Lösung der unterchlorigen Säure hatte ich durch Versetzen einer kalt bereiteten, filtrirten Chlorkalklösung mit überschüssiger Borsäurelösung hergestellt.

Nach zweitägigem Stehen wurde die noch stark nach unterchloriger Säure riechende Mischung filtrirt, um das ausgeschiedene Calciumborat zu entfernen, und das Filtrat sodann im Wasserbade zur Trockne verdampft.

Es hinterblieb eine weisse, gelatinöse Masse. Diese wurde mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht, die filtrirten, alkoholischen Auszüge mit Salzsäure angesäuert und mit überschüssiger Platinchloridlösung gefällt.

Trimethylmonochloroxypropylammoniumplatinchlorid.



Den in der beschriebenen Weise erhaltenen gelblichen Niederschlag des Platindoppelsalzes wusch ich mit absolutem Alkohol aus und krystallisirte das Salz sodann aus heissem mit Salzsäure angesäuertem Wasser um. Es gelang mir dabei, ein schwerlösliches und ein leichtlösliches

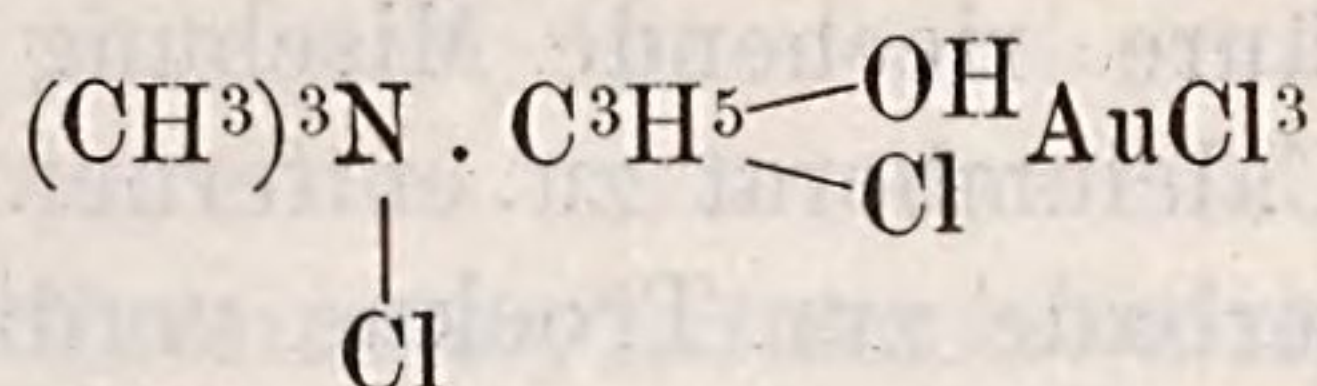
Platinsalz zu isoliren. Letzteres werde ich weiter unten als Isotrimethylmonochloroxypropylammoniumplatinchlorid beschreiben.

Das in Wasser schwerer lösliche Trimethylmonochloroxypropylammoniumplatinchlorid, welches die Hauptmenge des erhaltenen Niederschlages ausmachte, stellte pomeranzen gelbe Krystallschuppen dar. Von heissem Wasser wird es in reichlicher Menge gelöst. Es schmilzt bei 234—235° unter Zersetzung. Bei 100° getrocknet lieferten 0,3546 des Salzes 0,0966 Pt = 27,24%.

0,2204 der Substanz ergaben 0,0610 Pt = 27,22%.

Gefunden: Berechnet für $\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{array} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right] ^2\text{Pt Cl}^4$
 27,24%; 27,22%. 27,29% Pt.

Trimethylmonochloroxypropylammoniumgoldchlorid.



Ein Theil des Platindoppelsalzes wurde mit Hülfe von Schwefelwasserstoff von Platin befreit. Die salzsaure Lösung des Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorids wurde der Verdunstung über Aetzkalk überlassen. Es verblieb eine weisse, krümelige, sehr hygroskopische Masse, welche sich zu einer Analyse nicht eignete. Ihre salzsaure Lösung gab mit Goldchlorid eine gelbe Fällung. Nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser wurde das Golddoppelsalz in wohl ausgebildeten pomeranzen gelben Tafeln erhalten. Aus den Mutterlaugen wurde durch freiwilliges Verdunsten über Aetzkalk eine zweite Ausbeute von Krystallen, zum Theil in Zwillingen erhalten.

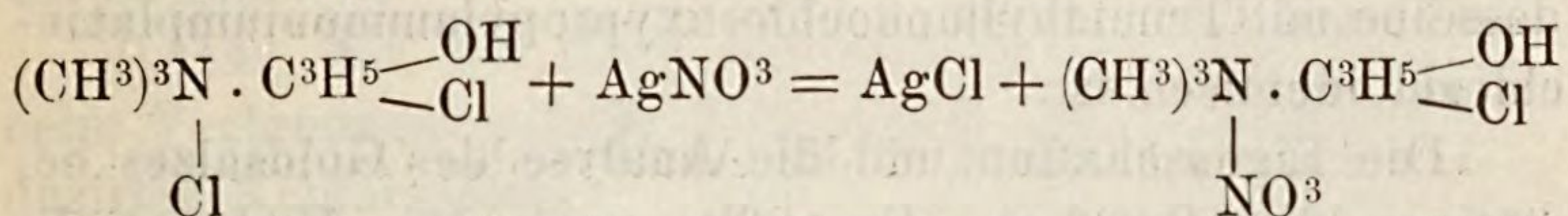
Das Goldsalz ist in Wasser, besonders in heissem, ziemlich leicht löslich. Es schmilzt bei 162°.

0,3302 des bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,1318 Au = 39,91%.

Gefunden:	Berechnet für	$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{—OH} \\ \text{—Cl} \end{array}$	AuCl_3
		$\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$	
39,91 %.	40,02 %	A.	

Verhalten des Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorids bei längerem Kochen mit Silbernitrat.

Die wässrige Lösung des Chlorids (ein Molekül) versetzte ich mit einem Molekül Silbernitrat. Es schied Chlorsilber ab unter gleichzeitiger Bildung von Trimethylmonochloroxypropylammoniumnitrat:



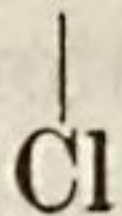
Zu dem Filtrate fügte ich ein zweites Molekül Silbernitrat; es fand wiederum eine Abscheidung von Chlorsilber statt. Ich kochte nun unter öfterem Abfiltriren, bis sich kein Chlorsilber mehr abschied. Dieser Punkt war bald erreicht. Beim Ansäuern mit Salzsäure schied sich noch eine reichliche Menge Chlorsilber ab. Das Filtrat wurde zur Herstellung des Platin- und Golddoppelsalzes benutzt.

Das Platindoppelsalz stellte, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, goldgelbe Blättchen dar, welche in heissem Wasser leicht, schwieriger in kaltem Wasser löslich sind. Ihren Schmelzpunkt fand ich bei 234°.

0,1829 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,0500 Pt. = 27,33%.

0,1784 des bei 100° getrockneten Salzes wurden in einem einerseits zugeschmolzenen Rohre mit trockenem kohlensaurem Natrium geglüht. Der Glührückstand wurde in Wasser gelöst, vom Platin abfiltrirt und nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt. Es resultirten 0,2840 Ag Cl = 0,0702 Cl = 39,34%.

Das erwartete Oxyhomocholinplatinchlorid würde, entsprechend der Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_5(\text{OH})_2]_2\text{PtCl}_4$ 28,79%Pt.



und 31,53% Cl enthalten. Damit stimmen aber die erhaltenen analytischen Resultate nicht überein. Wohl aber stimmen dieselben auf Trimethylmonochloroxypropylammoniumplatinchlorid.

Gefunden:	Berechnet für	$\left[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_4$
Pt = 27,33 %		$\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$
Cl = 39,34 %		
		27,29 %
		39,85 %

Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform und Schmelzpunkt des erhaltenen Platinsalzes sprechen ebenfalls dafür, dass dasselbe mit Trimethylmonochloroxypropylammoniumplatinchlorid identisch ist.

Die Eigenschaften und die Analyse des Goldsalzes bestätigen dies Resultat. Es stellte nach dem Umkrystallisiren goldgelbe Täfelchen dar, welchen einzelne Nadeln beigemischt waren. Beide schmolzen jedoch bei 162°. In Wasser war das Salz ziemlich leicht löslich.

0,4013 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1604 Au = 39,97 %.

Gefunden:	Berechnet für	$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{Au Cl}_3$
39,97 %		$\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$
		40,02 %

Das Silbernitrat hatte mithin nicht vermocht, für das Chloratom der Seitenkette Hydroxyl einzuführen: die Abscheidung von Chlorsilber auf Zusatz des zweiten Moleküls Silbernitrat zu der Lösung des Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorids dürfte mithin lediglich durch dem Chlorid anhaftende freie Salzsäure bewirkt worden sein.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorid.

Das Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorid wurde in Wasser gelöst, feuchtes Silberoxyd im Ueber-

schuss zugefügt, und die Mischung zwei Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt. Das stark alkalisch reagirende Filtrat wurde mit Salzsäure übersättigt und mit Platinchlorid versetzt. Auf Zusatz von absolutem Alkohol fiel ein röthlich-gelber Niederschlag eines Platindoppelsalzes heraus, der in angesäuertem Wasser sehr leicht löslich war. Beim Verdunsten über Aetzkalk bildeten sich octaëdrische gelbrothe Kryställchen, welche bei 207° schmolzen. 0,1054 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0322 Pt = 30,55 % Pt.

0,2062 des bei 100° getrockneten Salzes ergaben nach dem Glühen mit Natriumkarbonat 0,2830 Ag Cl = 0,0700 Cl = 33,95 Cl.

0,1142 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen mittels Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale

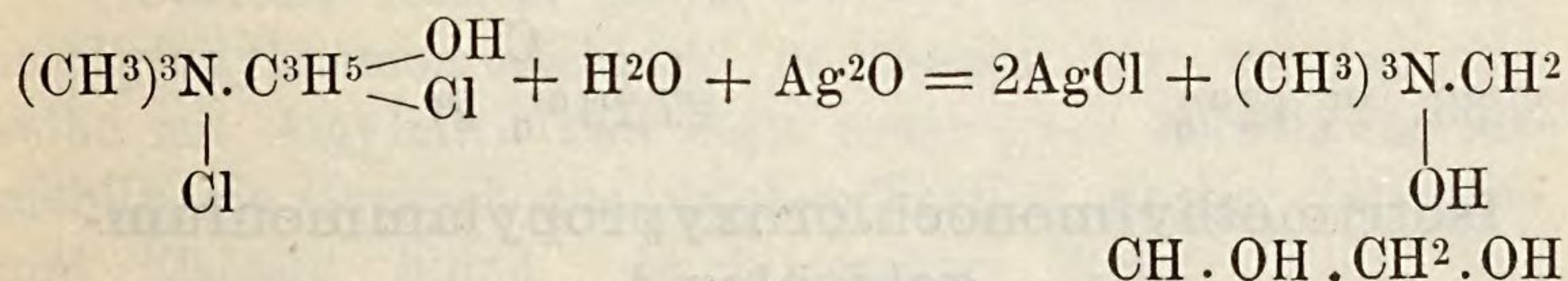
0,0940 CO_2 = 0,02563 C = 22,44 % C und
0,0490 H_2O = 0,00544 H = 4,76 % H.

Im Schiffchen blieben zurück 0,0350 Pt = 30,64 %.

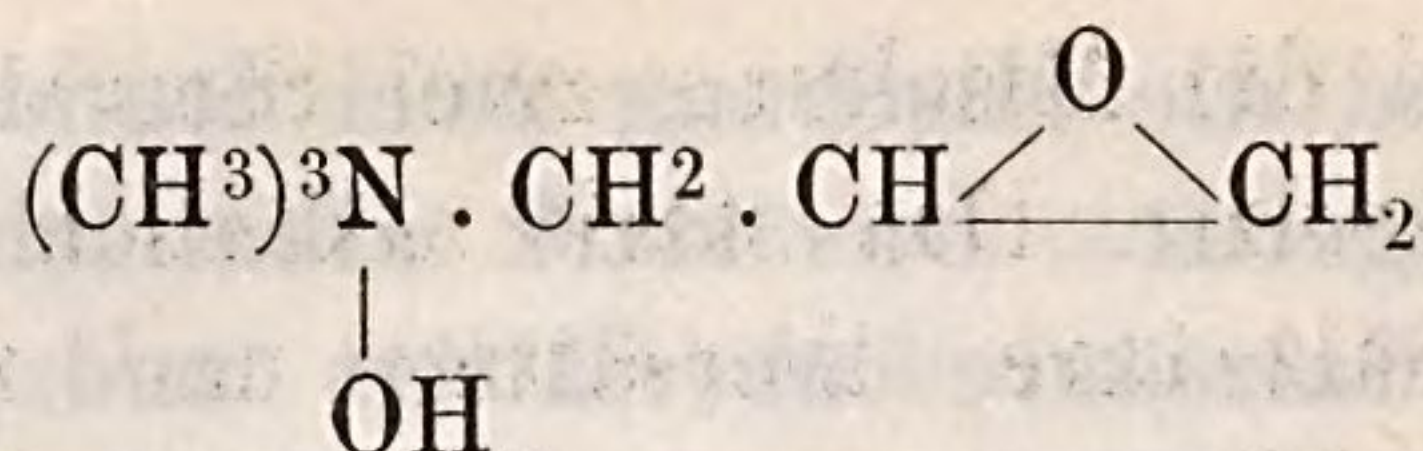
Gefunden: Berechnet für $\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_5\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right]^2 \text{PtCl}_4$

C = 22,44 %	22,52 %
H = 4,76 %	4,38 %
Cl = 33,95 %	33,31 %
Pt = 30,55 %; 30,64 %	30,41 %.

Aus diesen Daten ergibt sich, dass das Silberoxyd beide Chloratome des Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorids eliminirt hat, dass aber das nach der Gleichung



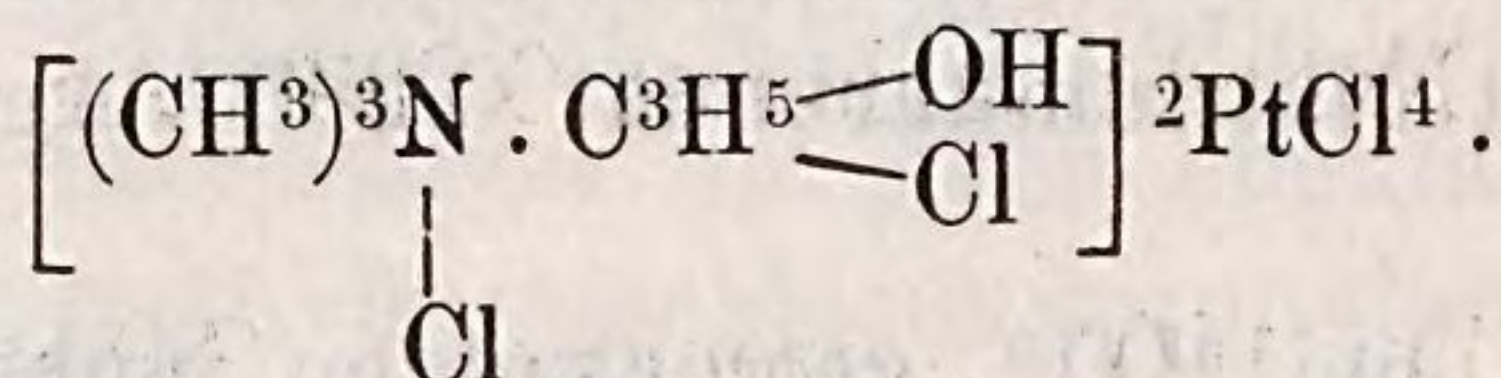
vermuthlich zunächst gebildete Homologe des Isomuskarins sofort durch Wasserabspaltung in ein Anhydrid von der Zusammensetzung:



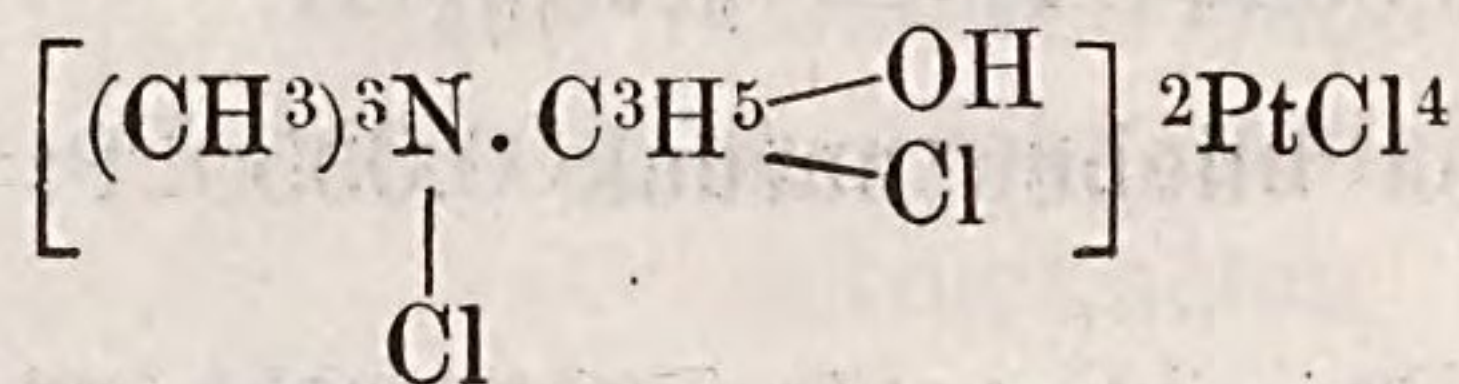
übergegangen ist. Das analysirte Platinsalz wäre demnach als Homoisomuskarinanhydridplatinchlorid aufzufassen.

Es ist hier also ein weiterer Unterschied in dem Verhalten des Trimethylallylammoniumhydroxyds der Vinylbase gegenüber zu verzeichnen.

Isotrimethylmonochloroxypropylammonium-platinchlorid.



Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Trimethylmonochloroxypropylammoniumplatinchlorids gelang es mir, wie bereits erwähnt, durch wiederholtes Umkrystallisiren ein zweites Platinsalz von der Formel

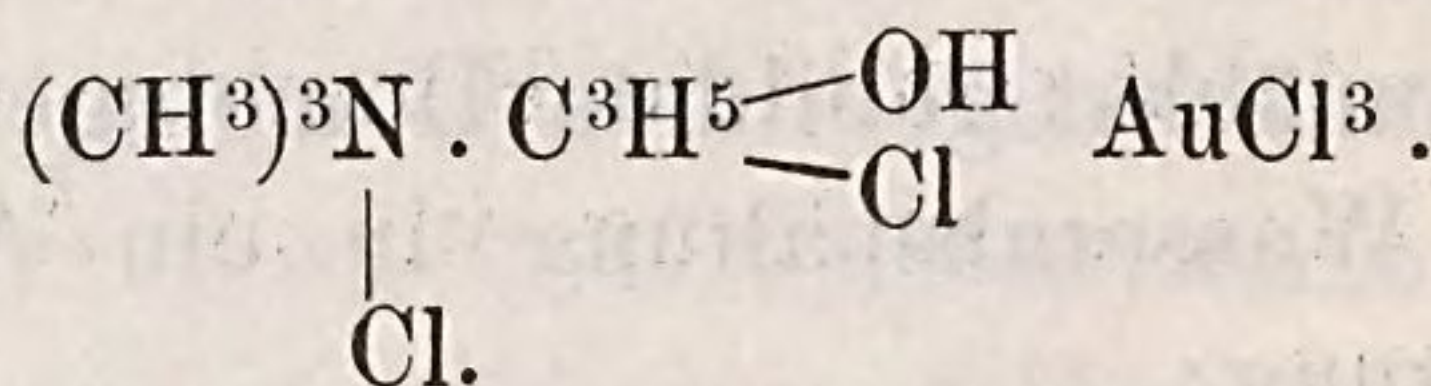


zu isoliren.

Dieses Salz krystallisirt in Form von wohlausgebildeten Tetraëdern. Es besitzt eine gelbrothe Farbe, und ist wesentlich leichter in Wasser löslich, als das zuerst erhaltene Isomere. Gegen 220° beginnt es sich zu schwärzen und schmilzt bei 225—226° unter Zersetzung. Nach dem Trocknen bei 100° lieferten 0,1646 des Salzes 0,0450 Pt = 27,33% und 0,2290 Substanz 0,0628 Pt = 27,42%.

Gefunden:	Berechnet für	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_5 \text{---} \text{OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array} \right] ^2\text{PtCl}_4$
27,33; 27,42%.	27,29% Pt.	

Isotrimethylmonochloroxypropylammonium-goldchlorid.



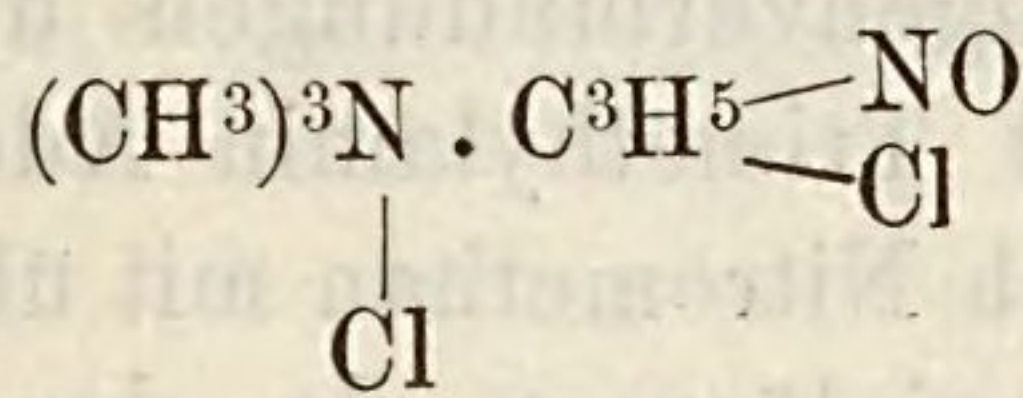
Ein Theil des Platindoppelsalzes wurde mit Hülfe von Schwefelwasserstoff von Platin befreit und die salzsauere Lösung des entstandenen Chlorids mit Goldchlorid versetzt. Das durch Zusatz von Alkohol ausgefällte Goldsalz wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Sein Schmelzpunkt wurde bei 192° gefunden. 0,2124 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0854 Au = 40,20%.

Gefunden:	Berechnet für	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_5 \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{Cl} \end{array} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	Au Cl ³
40,20%.		40,02%.	

Die Ausbeute an dem Platinsalz der Isoverbindung war leider eine so geringe gewesen, dass von Anstellung weiterer Versuche mit diesem interessanten Körper Abstand genommen werden musste.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Trimethylallylammoniumchlorid.

Bekanntlich hat Wallach³⁰⁾ durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf Terpene und ähnliche Körper in der Kälte Additionsprodukte erhalten, in welchen die doppelte Bindung durch Nitrosylchlorid gelöst ist. Es lag daher der Gedanke nahe, die Einwirkung obiger Reagentien auf Trimethylallylammoniumchlorid zu studiren, um so zu einem Körper



zu gelangen.

In dieser Absicht stellte ich mir eine Lösung von Trimethylallylammoniumchlorid in Eisessig her, mischte dieselbe mit Amylnitrit und fügte unter guer Eiskühlung allmählig ein Gemisch aus gleichen Theilen starker Salzsäure und Eisessig hinzu. Nach einigem Stehen wurde das Reactionsprodukt im Wasserbade zur Trockne verdampft. Es blieb eine strahlig-krystallinische, leicht zerfliessliche

30) Ann. 245 pag. 245 u. 251.

Masse zurück. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, und durch Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz übergeführt. Durch Umkrystallisiren aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser resultirte dasselbe in wohlausgebildeten braunrothen Krystallen, welche bei 215° unter Zersetzung schmelzen. 0,4148 derselben, bei 100° getrocknet, lieferten $0,1328 \text{ Pt} = 32,01\%$.

Ein Körper der Formel $\left[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_4$

würde $26,34\%$ Pt enthalten; dagegen stimmen Schmelzpunkt und Analysenbefund sehr gut auf Trimethylallylammoniumplatinchlorid.

Gefunden:	Berechnet für $\left[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_4$
$32,01\%$	$32,01\% \text{ Pt}$

Es ist somit erwiesen, dass Nitrosylchlorid unter obigen Bedingungen nicht im Stande ist, die doppelte Bindung in der Seitenkette des Trimethylallylammoniumchlorids zu lösen und ein Additionsprodukt mit demselben zu bilden.

Einwirkung von Nitromethan auf Trimethylamin.

Um festzustellen, ob die Nitroethane in ähnlicher Weise, wie die Halogenverbindungen der Alkoholradikale im Stande sind, mit Trimethylamin Additionsprodukte zu bilden, vermischte ich Nitromethan mit überschüssiger weingeistiger Trimethylaminlösung. In der Kälte trat keine Reaction ein. Nach sechsständigem Erhitzen in der Druckflasche auf 100° zeigte sich die Flüssigkeit äusserlich unverändert. Beim freiwilligen Verdunsten verblieb eine äusserst geringe Menge feiner, nadelförmiger Krystalle, sodass die Annahme einer stattgefundenen Einwirkung ausgeschlossen erschien.

Ich wollte nun versuchen, durch Einwirkung von Silbernitrit auf Tetramethylammoniumjodid zu der gesuchten Nitroverbindung zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurden gleiche Moleküle beider Verbindungen in wässriger Lösung zusammengebracht. Das eingedampfte Filtrat ergab eine weisse, hygroskopische Salzmasse. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Es wurde so ein in feinen, weissen Nadelchen krystallisirtes Salz erhalten, welches bei der Verbrennung folgende Daten lieferte:

0,2256 der über Aetzkalk getrockneten Substanz ergaben $0,3330 \text{ CO}_2 = 0,0908 \text{ C} = 40,25\%$ und $0,2050 \text{ H}_2\text{O} = 0,0227 \text{ H} = 10,06\%$.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}^4\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}^2$:
$\text{C} = 40,25\%$	$40,00\%$
$\text{H} = 10,06\%$	$10,00\%$

Um nun zu entscheiden, ob der vorliegende Körper eine Nitroverbindung oder ein salpetrigsaures Salz des Tetramethylammoniumhydroxyds sei, behandelte ich denselben mit naszirendem Wasserstoff. Letzteren erzeugte ich aus Zinn und Salzsäure. Bei dieser Operation machte sich eine Entwicklung von Nitrosedämpfen bemerklich. Das Reactionsprodukt wurde mit Hülfe von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und zu dem Filtrat nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs Platinchlorid gefügt. Die erhaltenen Krystalle des Platindoppelsalzes erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren als Tetramethylammoniumplatinchlorid.

0,0816 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten $0,0284 \text{ Pt} = 34,80\%$.

Gefunden:	Berechnet für $[(\text{CH}_3)^4\text{NCl}]^2\text{PtCl}_4$.
$34,80\%$	$35,05\% \text{ Pt}$.

Weiter versuchte ich nun, die Reduction des vorliegenden Körpers mittels Zink in essigsaurer Lösung auszuführen. Nachdem das Zink aus der erhaltenen Lösung mit Hülfe von Schwefelwasserstoff entfernt war, säuerte ich das von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat mit Salzsäure an und fügte Platinchlorid zu. Das erhaltene Platindoppelsalz liess sich durch Umkrystallisiren in zwei Fraktionen trennen.

0,2434 des ersten, bei 100° getrockneten Salzes lieferten
0,0874 Pt = 35,90%.

Gefunden:	Berechnet für $[(CH^3)^4N \cdot Cl]^2PtCl^4$
35,90%.	35,05% Pt.

0,3304 des zweiten, bei 100° getrockneten Salzes ergaben
0,1442 Pt = 43,64%.

Gefunden:	Berechnet für $[NH^4Cl]^2PtCl^4$.
43,64%.	43,85%.

Es war mithin bei der Reduction nur Tetramethylammoniumacetat und Ammoniumacetat entstanden. Folglich ist der durch Einwirkung von Silbernitrit auf Tetramethylammoniumjodid in wässriger Lösung entstandene Körper keine Nitroverbindung, sondern Tetramethylammoniumnitrit.

Als ich jedoch Tetramethylammoniumjodid und Silbernitrit mit Alkohol kochte, ergab das alkoholische Filtrat beim Verdunsten einen Rückstand, welcher nach dem Lösen in absolutem Alkohol durch Aether in Form eines weissen, hygroskopischen Krystallmehls gefällt wurde, welches sich bei der Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub wesentlich anders verhielt. Nach Entfernung des Zinks, welche ich durch Schwefelwasserstoff bewirkte, erhielt ich aus dem Filtrate ein leicht lösliches Platindoppelsalz, welches in kleinen, gestreiften, rothgelben Krystallen anschoss und bei 285° unter Zersetzung schmolz.

0,6416 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,2508
Pt = 39,09%.

Gefunden:	Berechnet für $C^4H^{16}N^2PtCl^6$.
39,09%.	39,02% Pt.

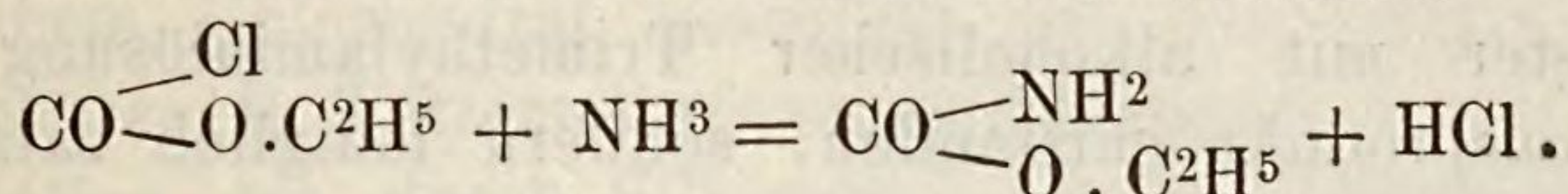
Dieser Platingehalt stimmt zwar auf Dimethylaminplatinchlorid, jedoch schmilzt letzteres Salz bereits bei 203°. Es dürfte daher das erhaltene Platindoppelsalz aufzufassen sein als Tetramethylhydrazinplatinchlorid $\left[N^2 \left\{ \begin{matrix} (CH^3)^4 \\ H^2 \end{matrix} \right\} \right] H^2PtCl^6$. Danach wäre in der That durch Kochen von Tetramethylammoniumjodid und Silbernitrit mit Alkohol die gesuchte

Nitroverbindung entstanden, welche dann bei der Reduction das Tetramethylhydrazin lieferte.

Ich bitte jedoch, diese Mittheilung nur als eine vorläufige aufzufassen. Weitere Versuche, welche ich in der bezeichneten Richtung anzustellen gedenke, werden zu entscheiden haben, ob in der That auf dem beschriebenen Wege eine Synthese der bisher noch nicht bekannten tetraalkylylirten Hydrazine ausführbar ist.

Einwirkung von Trimethylamin auf Chlorameisensäureäthyläther.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Ester der Chlorkohlensäure entstehen bekanntlich Urethane:



Dem entsprechend versuchte ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Chlorkohlensäureäthyläther zu einem, den Urethanen ähnlichen Additionsprodukt $\text{CO} \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}^3)^3 \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$ zu gelangen.

Ich mischte daher zu Chlorameisensäureäthyläther eine überschüssige Menge weingeistiger Trimethylaminlösung. Schon in der Kälte trat heftige Reaction ein und reichliche Mengen weisser Nebel entwichen. Das erhaltene Gemisch wurde sechs Stunden lang in einer Druckflasche auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten stellte der Inhalt der Flasche eine von einer Krystallmasse durchsetzte braune Flüssigkeit dar. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, in absolutem Alkohol gelöst und durch Aufschichten von Aether zur Krystallisation gebracht. Die so gereinigten Krystalle wurden mit Aether gewaschen, darauf in Wasser gelöst und zu der Lösung Salzsäure und Platinchlorid gefügt. Das erhaltene Doppelsalz erwies sich nach dem Umkrystallisiren als Trimethylaminplatinchlorid.

0,4458 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1648 Pt = 36,97%.

Gefunden:

36,97%.

Berechnet für $[(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{HCl}]^2\text{PtCl}^4$.

36,87% Pt.

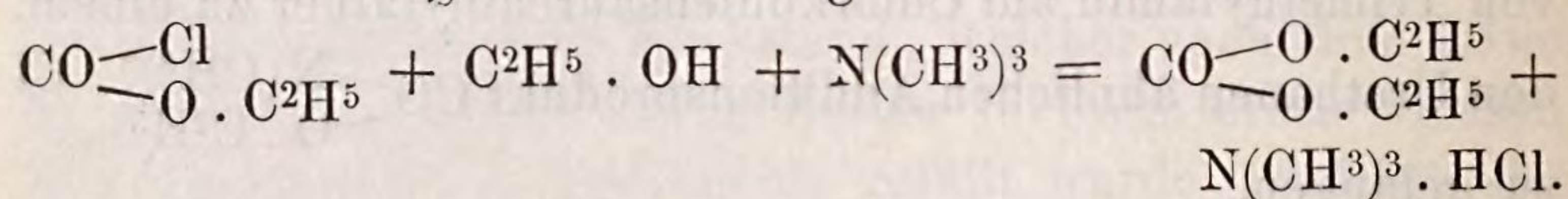
Aus den Mutterlaugen erhielt ich durch Verdunsten über Aetzkalk eine zweite Krystallisation, welche jedoch ebenfalls Trimethylaminplatinchlorid war.

0,2964 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1094 Pt = 36,91%.

Die oben erhaltene braune Mutterlauge wurde vom Alkohol befreit, der zurückbleibende Syrup mit Wasser aufgenommen und ebenfalls durch Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid in das Platindoppelsalz verwandelt. Nach dem Umkrystallisiren erhielt ich auch hier die wohlausgebildeten Krystalle des Trimethylaminplatinchlorids.

0,2410 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0,0891 Pt = 36,97%.

Es war somit durch Behandeln von Chlorameisensäureäthylester mit alkoholischer Trimethylaminlösung kein Additionsprodukt entstanden, sondern lediglich salzsaures Trimethylamin gebildet worden. Die Reaction dürfte vielleicht durch folgende Gleichung zu erklären sein:



Nach dieser Gleichung hätte der Alkohol der Trimethylaminlösung das Misslingen der beabsichtigten Reaction veranlasst. Es galt also, dieselbe unter Ausschluss des Alkohols zu wiederholen.

Ich leitete deshalb trockenes Trimethylamin in Chlorameisensäureäther ein. Es schied sich ein zartes, weisses, lockeres Krystallmehl aus, welches alsbald das ganze Gefäss anfüllte. Die Krystalle waren sehr hygroskopisch. Auf Zusatz von Wasser lösten sie sich auf. Dabei schied sich ein Tröpfchen einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit aus, welches seinem Geruche nach ein Rest Chlorameisensäureäther war, der jedenfalls der Einwirkung des Trimethylamins entgangen war. Die wässrige Lösung des Salzes wurde davon getrennt und wiederum durch Zufügen von Salzsäure und Platinchlorid in die Platindoppelverbindung übergeführt. Das umkrystallisirte Salz, welches bei 213° schmolz, ergab aus 0,3878 der bei 100° getrockneten Substanz 0,1414 Pt = 36,46%.

Aus der Mutterlauge erhielt ich weitere Mengen von Krystallen, welche aus 0,4284 der bei 100° getrockneten Substanz 0,1577 Pt = 36,81% Pt lieferten.

Gefunden:	Berechnet für $[(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{HCl}]^2\text{PtCl}^4$.
36,46%; 36,81%.	36,87%.

Es war mithin auch unter diesen Bedingungen nur salzsaures Trimethylamin gebildet worden.

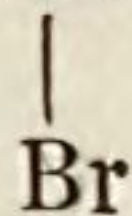
Zusammenstellung der Resultate.

I.

Die Reindarstellung von Trimethylamin aus rohem käuflichem Chlorhydrat geschieht am bequemsten durch Ueberführen in Tetramethylammoniumbromid und trockene Destillation des durch Silberoxyd daraus abgeschiedenen Tetramethylammoniumhydroxyds.

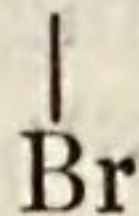
II.

Allylbromid vereinigt sich, in analoger Weise, wie Allyljodid und Allylchlorid mit Trimethylamin zu Trimethylallylammoniumbromid $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5$.



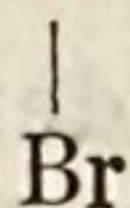
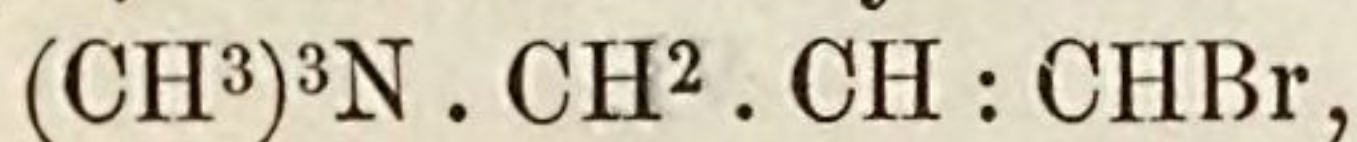
III.

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^5\text{Br}^2$ entstehen der Reihe nach die

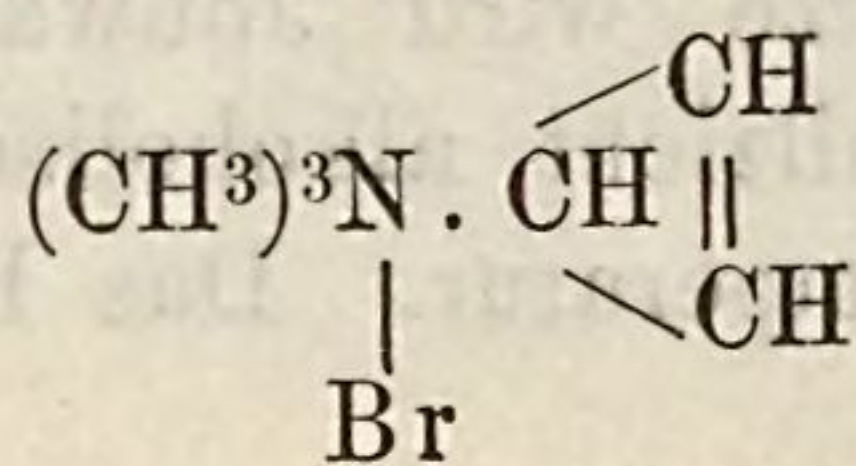


Verbindungen:

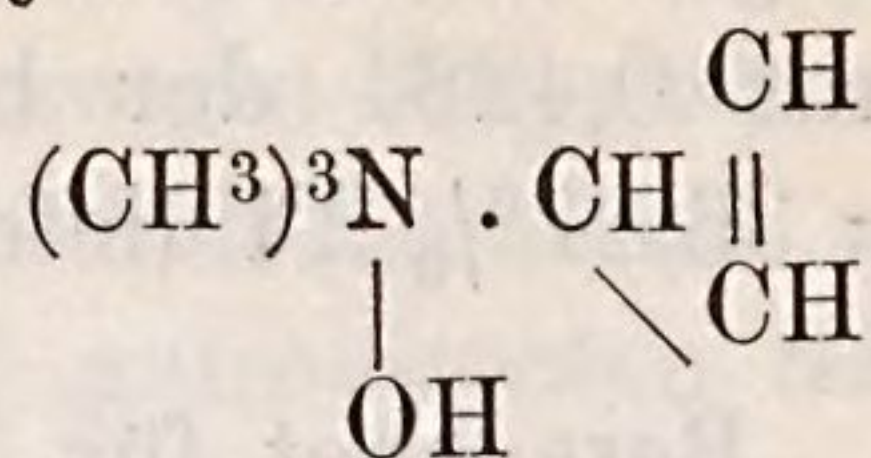
Trimethyl- γ -monobromallylammoniumbromid



Trimethyltrimethinammoniumbromid



und Trimethyltrimethinammoniumhydroxyd

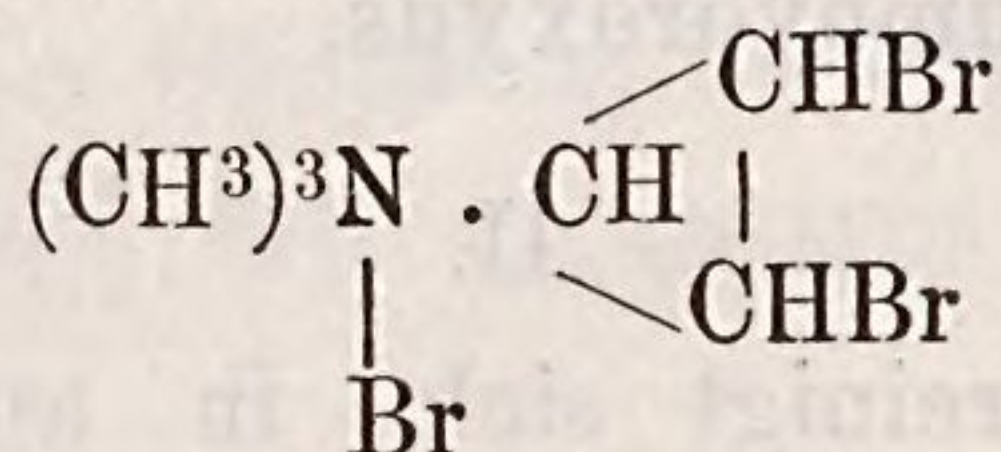


Feuchtes Silberoxyd erzeugt dagegen zunächst ebenfalls Trimethyl- γ -monobromallylammoniumbromid, lässt aber, im Ueberschuss angewendet, das zweite Bromatom der Seitenkette unberührt und führt das Bromid in die freie Base $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH} : \text{CHBr}$ über.



IV.

Sowohl Trimethyl- γ -monobromallylammoniumbromid, wie Trimethyltrimethinammoniumbromid besitzen je eine doppelte Bindung, welche durch Anlagerung von je zwei Atomen Brom gelöst werden kann. Hierbei entstehen die Verbindungen $(\text{CH}^3)^3\text{N} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}^2$ bezüglich



In letzterem Körper kann das Brom des Seitenringes durch Kochen mit Silbernitrat nicht entfernt werden.

V.

Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff vermögen die doppelte Bindung in der Seitenkette des Trimethylallylammoniumhydroxyds zu lösen. Die entstehenden Propylderivate sind in der γ -Stellung halogenisirt, da das aus denselben durch Kochen mit Silbernitrat erzeugte Homocholin ein Goldsalz liefert, welches mit dem von Weiss dargestellten γ -Homocholingoldchlorid identisch ist.

VI.

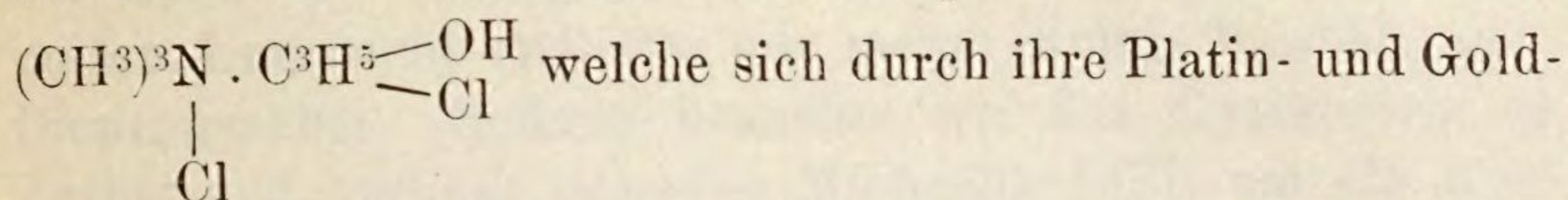
Feuchtes Silberoxyd wirkt in der Kälte auf die Seitenkette des Trimethyl- γ -monojodpropylammoniumjodids nicht ein, in der Siedehitze wird [Jodwasserstoff abgespalten. Dieselbe Reaction vollzieht alkoholische Kalilauge bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Das Produkt ist in beiden Fällen die Allylbase.

VII.

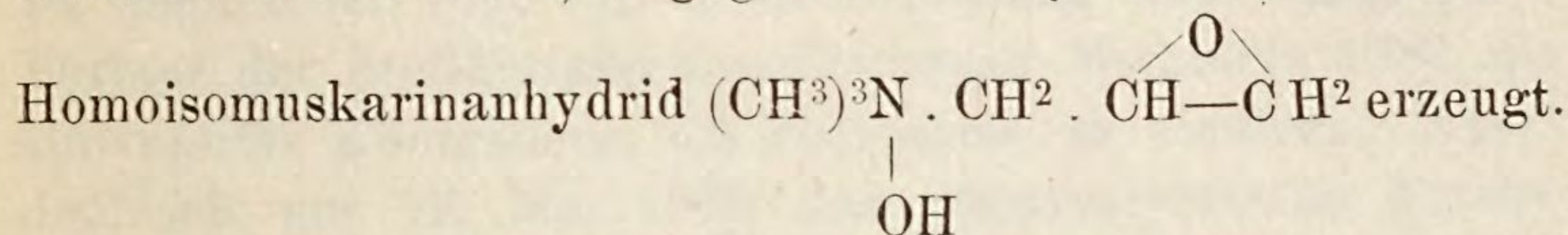
Trimethylenchlorhydrin verbindet sich mit Trimethylamin direct zu einem Homocholin.

VIII.

Unterchlorige Säure bildet mit Trimethylallylammoniumchlorid zwei isomere Additionsprodukte der Formel



Das eine von beiden wird durch Kochen mit Silbernitrat nicht verändert, wogegen Silberoxyd beim Erhitzen ein



Das zweite Isomere konnte noch nicht eingehender studirt werden.

IX.

Der Versuch, die Gruppe NOCl an Trimethylallylammoniumchlorid zu addiren, ergab ein negatives Resultat.

X.

Nitromethan vermag sich mit Trimethylamin nicht zu vereinigen.

Tetramethylammoniumjodid wird in wässeriger Lösung von Silbernitrit in Tetramethylammoniumnitrit verwandelt. Beim Kochen von Tetramethylammoniumjodid und Silbernitrit mit Alkohol scheint eine Nitroverbindung zu entstehen, welche durch Reduction mit naszirendem Wasserstoff einen Körper liefert, welcher jedenfalls als ein vierfach methyliertes Hydrazin anzusprechen ist.

XI.

Durch Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf Trimethylamin lässt sich kein Additionsprodukt erzielen.

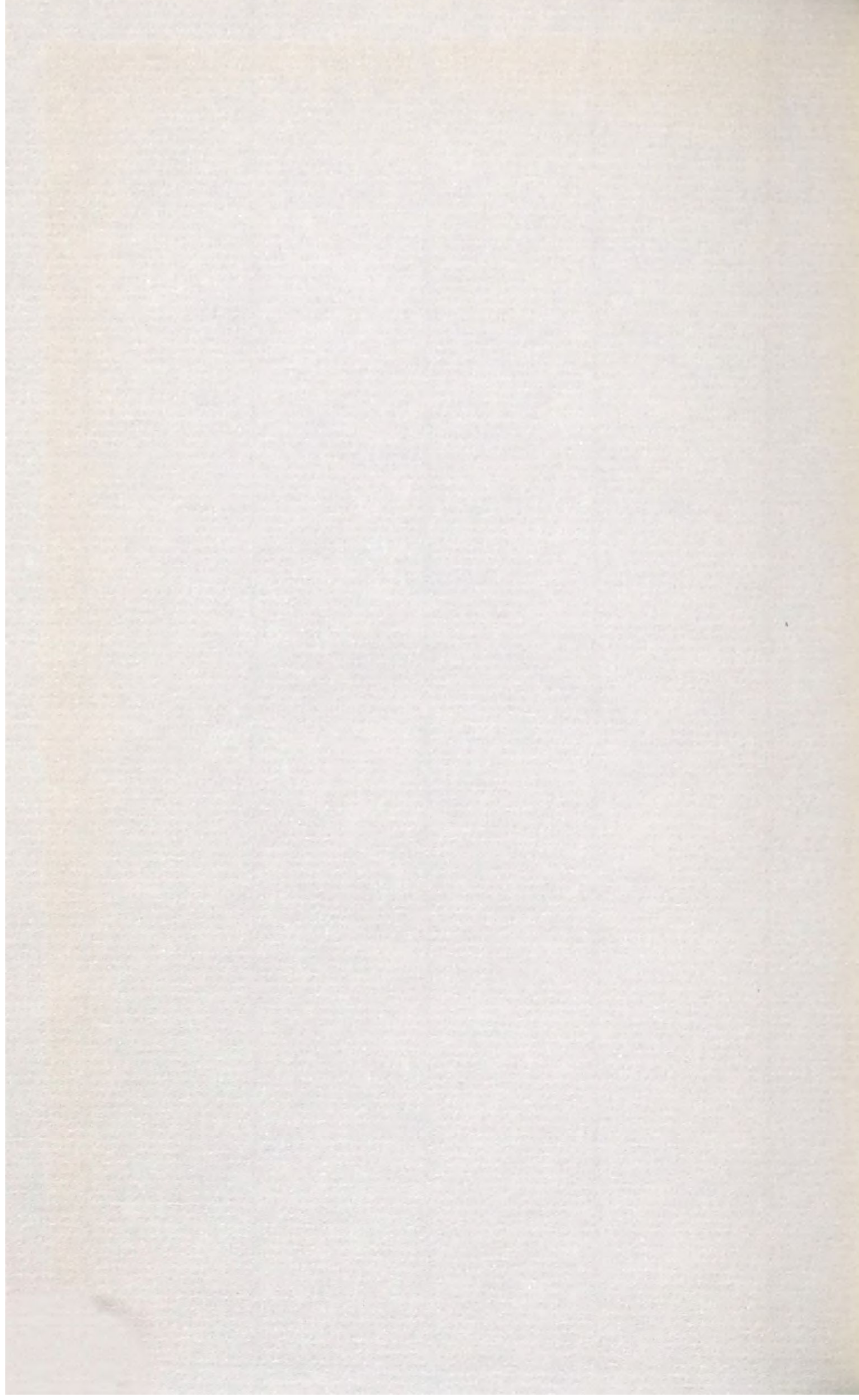


Lebenslauf.

Ich, Alfred Partheil, bin am 1. Mai 1861 zu Zerbst als Sohn des Kaufmanns Gustav Partheil geboren. Den ersten Unterricht ertheilte mir meine Mutter Valeska, geb. Bienengraeber. Sodann besuchte ich das Gymnasium zu Zerbst und verliess dasselbe Michaelis 1877, um die Apothekerkunst zu erlernen. Die Lehrzeit absolvirte ich bei Herrn Apotheker Schmidt in Bad Oeynhausen, bestand am 18. September 1880 die Gehülfenprüfung und bezog nach Verlauf der dreijährigen Conditionszeit Michaelis 1883 die Universität Königsberg, um Pharmacie zu studiren. Nachdem ich am 12. Mai 1885 das pharmaceutische Staatsexamen bestanden hatte, bereitete ich mich privatim auf das Abiturientenexamen vor und erhielt am 21. September 1886 von dem Herzogl. Ludwigsgymnasium zu Cöthen das Zeugniß der Reife. Ich kehrte nun auf die Königsberger Hochschule zurück, beschäftigte mich mit naturwissenschaftlichen Studien und genügte gleichzeitig meiner Militärpflicht. Ostern 1888 bezog ich die Universität Marburg. Seit Michaelis 1888 bekleide ich eine Stelle als Assistent am pharm.-chem. Institute hierselbst.

Meine Universitätslehrer waren in Königsberg die Herren Professoren und Docenten: Caspary †, Lossen, Pape, Ritthausen, Spirgatis, Walter; in Marburg: Cohen, Fischer, Goebel, Melde, Roser, Rubner, E. Schmidt, Zincke. Allen diesen meinen verehrten Lehrern sage ich meinen herzlichsten Dank.





Partheil, Alfred

Über einige Abkömmlinge des Trimethylallylammoniumhydroxyds

Marburg 1890

Diss.chem. 12-32

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11586240-8